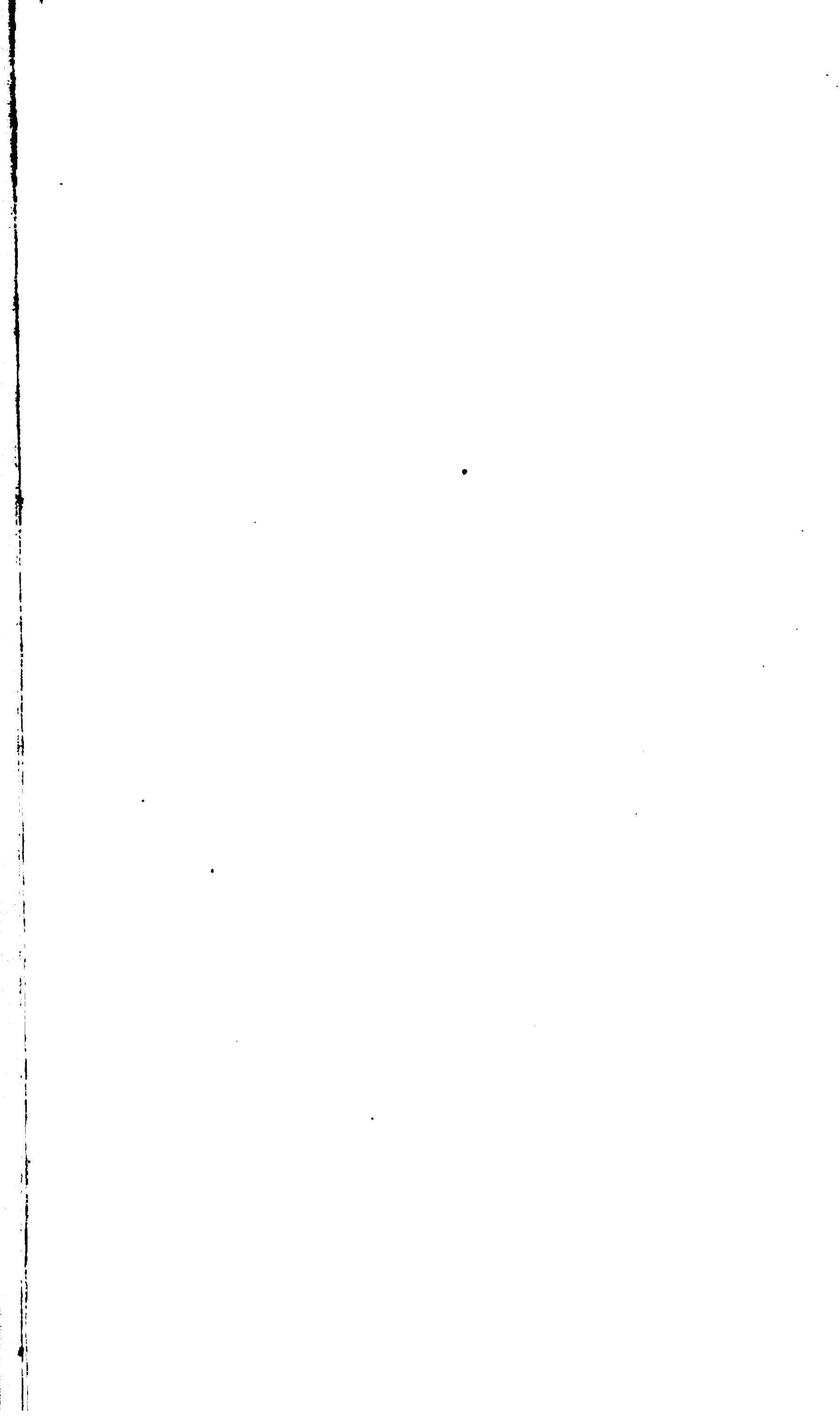
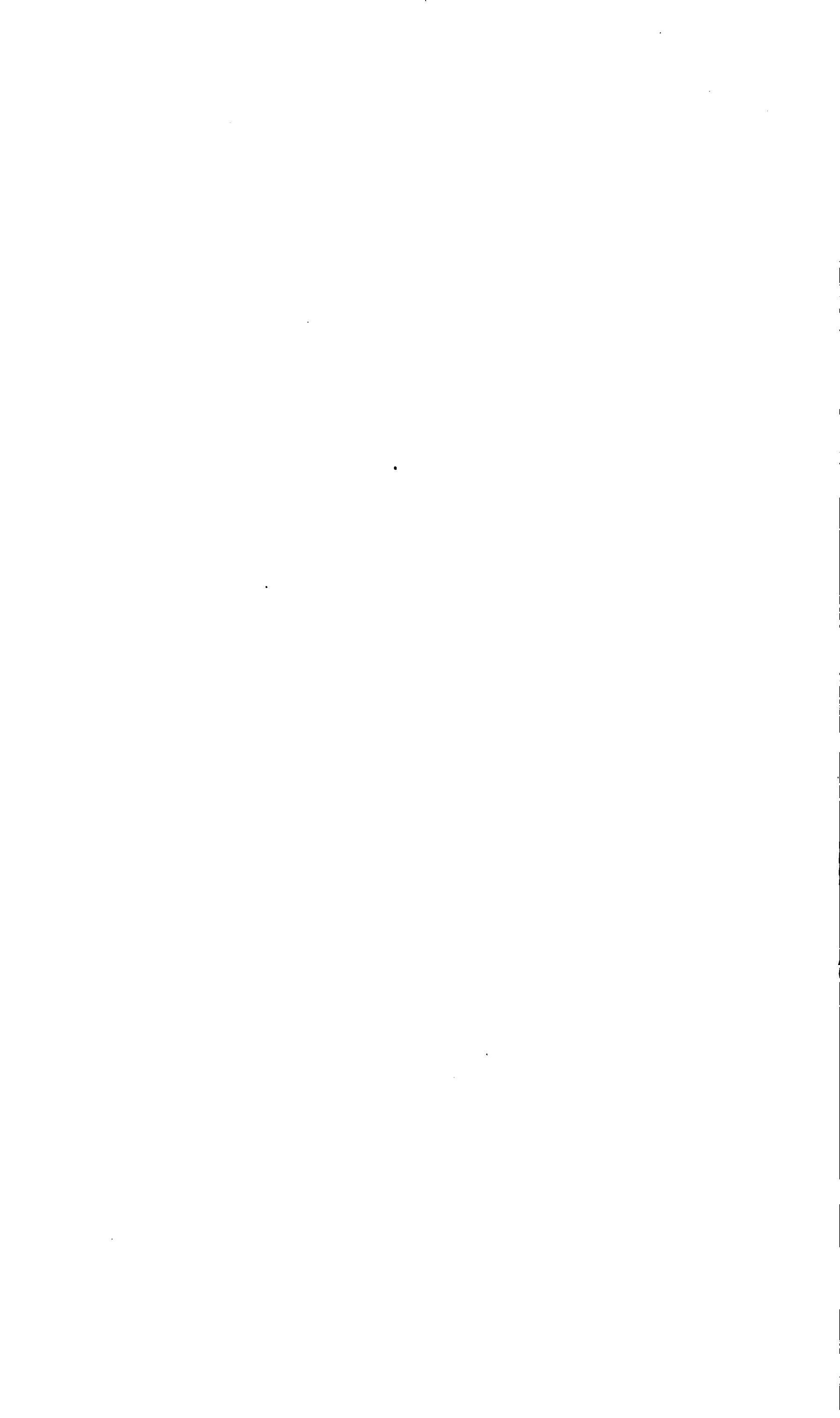












JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU HALLE.

JAHRGANG 1849.

DRITTER BAND.

LEIPZIG 1849.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

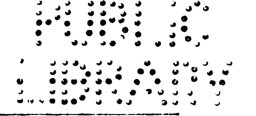
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU HALLE.

ACHT UND VIERZIGSTER BAND.

UNTER MITWIRKUNG

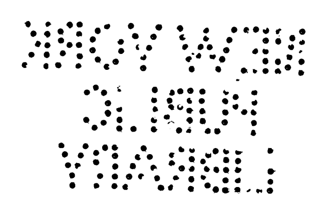
DER HERREN

ERLENMEYER, GÜTERBOCK, HERMANN, KÖTTIG, KNOP, LEHMANN, NAUMANN.



LEIPZIG 1849.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.



Inhalt

des acht und vierzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zweites und Drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes und Sechstes Heft.

Siebentes und Achtes Heft.

I.

Ueber die Produkte der Einwirkung der Salpetersäure auf Aloë.

Von

G. J. Mulder.

(Scheikund. Onderzoek. deel. IV. p. 456.)

(Im Auszuge.)

Chrysamminsäure ist ein Endprodukt der Einwirkung von Salpetersäure auf Aloë. War die Einwirkung zu kurz, so erhält man die Säure durch braune Substanzen gefärbt, hat sie dagegen zu lange gedauert, so verschwindet diese Säure und macht der sogenannten Chrysolepinsäure Platz. Vor der letzteren kann die Chrysamminsäure durch Abwaschen mit Wasser, wodurch die Chrysolepinsäure ungelöst zurückbleibt und von den zwei braunen Säuren, die sich ebenfalls im Wasser lösen, durch wiederholtes Abspülen mit Wasser befreit werden. Rein lässt sich die Chrysamminsäure aber nur darstellen, indem man dieselbe aus dem Kalisalz durch Salpetersäure abscheidet, wodurch Sand und andere in der Aloë enthaltene Körper, so wie Aloëtinsäure, Aloëresinsäure und Chrysolepinsäure entfernt werden. Die Bereitung des Kalisalzes ist eine Hauptsache, um die Säure rein zu erhalten, man muss sich wohl hüten, einen Ueberschuss von Kali anzuwenden, da die rothe Färbung der Lösung verhindert, die Gegenwart von freiem Alkali durch Reagenspapier zu entdecken; um dieses Salz darzustellen, menge man in einem Mörser Chrysamminsäure mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali, wodurch die Säure unter Kohlensäureentwickelung gallertartig wird; das chrysamminsaure Kali wird auf ein Filter gebracht

und mit Wasser einige Zeit lang ausgewaschen, bis alles kohlensaure Kali entfernt ist; die auf dem Filter gebliebene gallertartige Masse wird durch Kochen in einer grossen Menge Wasser gelöst und filtrirt, beim Erkalten der Lösung setzt sich das Salz in goldgrünen Blättchen mit dem schönsten Farbenspiel ab; schied sich das Salz aus einer kalten Lösung ab, so ist es amorph und von rother Farbe. Noch einfacher lässt sich das essigsaure Kali zur Darstellung des Kalisalzes anwenden, man kocht zu diesem Zwecke die Chrysamminsäure mit dem essigsauren Kali und filtrirt noch heiss; beim Erkalten setzt sich das Salz krystallinisch ab; ich glaube diese Methode hauptsächlich darum empfehlen zu müssen, weil durch die vorhandene Essigsäure das Alkali verhindert wird, zersetzend auf die Chrysamminsäure einzuwirken.

Die Eigenschaften reiner Chrysamminsäure sind folgende: sie ist pulverförmig, meistens amorph, zuweilen auch und vorzüglich, wenn sie sich langsam aus einer salpetersauren Lösung absetzte krystallinisch, von gelber, manchmal ins Grüne sich ziehender Farbe, manchmal auch hellgelb; ist die Farbe mehr orangegelb, so enthält die Säure Aloëtinsäure oder Aloëresinsäure. Im Wasser löst sie sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig und ertheilt demselben eine hellrothe Farbe, bei der Siedehitze löst sie sich in grösserer Menge und färbt das Wasser purpurroth. In Salpetersäure ist sie wenig löslich und widersteht sehr lange der Einwirkung von kochender Salpetersäure, nach längerer Zeit wird sie jedoch hierdurch in Nitropikrinsäure verwandelt. Mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure in der Siedehitze behandelt, erleidet sie keine Veränderung, durch concentrirte Schwefelsäure verändert sie sich auf eine Art, die weiter unten näher behandelt werden wird. Aetzendes oder kohlensaures Kali, Kalk- und Barythydrat zersetzen sie beim Kochen und ändern die Purpurfarbe in Schwarzbraun um. Mit Ammoniumsulfhydrat gemengt wird sie schön violett gefärbt, beim Erwärmen geht diese Färbung in eine indigblaue über. Ammoniak bildet mit der Chrysamminsäure keine Salze, sondern wirkt zersetzend auf dieselbe ein; mit chlorsaurem Kali und Salzäure erwärmt, scheint sie sich nicht zu verändern. Beim Erwärmen schmilzt die Chrysamminsäure und giebt gelbe Dämpfe. Bei stärkerer Hitze zersetzt sie sich, verbreitet einen Geruch nach Ameisensäure,

salpetriger Säure und Cyanwasserstoffsäure und hinterlässt eine grosse Menge Kohle.

Die Chrysamminsäure ist in vielen Salzlösungen weit löslicher, als im Wasser und zersetzt alle Salze mit schwachen Säuren, wie z. B. die essigsauren Salze, zuweilen auch einige mit starken Säuren, wie z. B. Chlorbaryum, schwefelsaures Natron u. s. w. Die Chrysamminsäure ist demnach eine der stärksten organischen Säuren und steht in dieser Beziehung mit der Oxalsäure auf gleicher Linie.

Die von Schunk angegebene Zusammensetzung der Chrysamminsäure: $C_{15}HN_2O_{12} + HO$ hat sich nicht bestätigt, sie wird vielmehr durch die Formel:

$$C_{14}HN_2O_{11} + HO$$

ausgedrückt.

Chrysamminsaure Salze. Die Salze, welche die Chrysamminsäure mit den unorganischen Basen bildet, sind alle gefärbt und die meisten in Wasser wenig löslich:

Chrysamminsaures Kali, $C_{14}HN_2O_{11} + KO + 3HO$; die Darstellungsart und die Eigenschaften dieses Salzes sind schon angegeben worden. Beim Erhitzen verpufft es und verbreitet denselben Geruch, wie die Säure. Concentrirte Säuren scheiden daraus die Chrysamminsäure ab, durch schwache Säuren wird es nicht zersetzt.

Chrysamminsaures Natron, $C_{14}HN_2O_{11} + NaO + 3HO$; wenn man Chrysamminsäure mit essigsaurem Natron zusammenbringt, so verwandelt sich die Säure sogleich in eine rothe Gallerte, die mit Wasser ausgewaschen und darauf in siedendem Wasser gelöst wird, beim schnellen Erkalten der Lösung setzt sich das Natronsalz als rothes Pulver, das auch die grüngelbe Farbe des Kalisalzes annimmt, ab, während es bei langsamerem Erkalten krystallinisch erhalten wird. In Wasser ist es nicht löslicher als das Kalisalz, dem es überhaupt in vieler Beziehung gleicht.

Chrysamminsaurer Baryt, $C_{14}HN_2O_{11} + BaO + 5HO$; eine heisse Lösung von krystallisirtem chrysamminsaurem Kali wurde tropfenweise zu einer Chlorbaryumlösung gesetzt und das entstandene Salz gewaschen; es ist von rother Farbe und in Wasser unlöslich, so dass das Waschwasser nicht die geringste Färbung annimmt.

Das Kalksalz, $C_{14}HN_2O_{11} + CaO + 6HO$, durch doppelte Zersetzung einer Lösung von chrysamminsaurem Kali und Chlorcalcium, oder durch Digestion von Chrysamminsäure mit essigsaurem Kalk erhalten, ist von schön rother Farbe. — Das *Strontiansalz*, durch salpetersauren Strontian und Chrysamminsäure oder chrysamminsaures Kali erhalten ist von hellerer Farbe und im Wasser löslicher, als das Barytsalz. — *Das Talkerdesalz*, $C_{14}HN_2O_{11} + MgO + 6HO$, aus Chrysamminsäure und essigsaurer Talkerde erhalten, ist im Wasser löslich und von hellrother Farbe. — Das *Zinksalz* ist purpurroth und sehr wenig löslich, das *Eisenoxydulsalz* dunkelviolett und im Wasser ziemlich löslich, das *Eisenoxydsalz* von derselben Farbe, aber nicht löslich; das *Kadmiumsalz*, durch Zersetzung von chrysamminsaurem Kali und salpetersaurem Kadmiumoxyd erhalten, von dunkelpurpurrother Farbe und löst sich sehr leicht im Wasser. Das *Zinnoxydulsalz;* wird Zinnchlorür mit einer Lösung von Chrysamminsäure gemengt, so färbt sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit violett und dann indigblau, die Färbung ist dieselbe, welche Chrysamminsäure unter dem Einflusse von Ammoniumsulfhydrat annimmt; es scheint daher unmöglich zu sein, ein Zinnoxydulsalz der Chrysamminsäure zu erzeugen. Durch Erwärmen wird die Flüssigkeit schneller gefärbt und es entsteht eine schöne blaue Farbe, aus welcher in der Färberei Vortheil gezogen werden könnte. — Das *Manganoxydulsalz*, $C_{14}HN_2O_{11} + MnO + 5HO$, aus essigsaurem Manganoxydul und Chrysamminsäure erhalten, ist von schön rother Farbe. — Das *Kupfersalz*, $C_{14}HN_2O_{11} + CuO + 4HO$ wurde auf zweierlei Art dargestellt, zuerst durch Giessen von schwefelsaurem Kupferoxyd in eine warme Lösung von chrysamminsaurem Kali, wodurch das Salz als dunkelrothes Pulver niedergeschlagen wird, das ausgewaschen werden kann; war das Kalisalz nicht frei von Aloëtinsäure und Aloëresinsäure, so ist die ablaufende Flüssigkeit violett gefärbt, während sie ausserdem von hellrother Farbe ist; die zweite Art der Darstellung besteht darin, dass man Chrysamminsäure mit essigsaurem Kupferoxyd zusammenbringt und das Gemenge bei 80° digerirt. Das *Bleioxydsalz* stellte ich auf dieselbe Weise, wie das Barytsalz dar, indem ich eine warme Lösung von chrysamminsaurem Kali tropfenweise zu neutralem essigsaurem Bleioxyd setzte; obgleich beide angewendete

Salze neutral waren, zeigte sich doch das erhaltene Salz als ein basisches mit 2 Aequiv. Bleioxyd. Eine andere Art, Bleisalz darzustellen, besteht darin, Chrysamminsäure mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd bei einer Temperatur von 80° einige Zeit lang zu digeriren; sobald die Chrysamminsäure mit dem Bleioxyd in Berührung kommt, geht ihre gelbe Farbe in eine rothe über; die Digestion muss einige Zeit fortgesetzt werden, um sicher zu sein, dass alle Chrysamminsäure in das Bleisalz übergegangen ist; die gelatinöse Masse ist von dunkelrother Farbe und wird beim Erwärmen hellroth und körnig, die Zusammensetzung dieses letzteren neutralen Bleisalzes ist: $C_{14}HN_2O_{11} + PbO + 5HO$. — Das *Kobaltoxydulsalz* ist von gelbbrauner, das *Nickeloxydul-* und *Quecksilberoxydulsalz* von purpurrother Farbe. — Eine Lösung von Quecksilberchlorid bringt in einer Lösung von chrysamminsaurem Kali weder Niederschlag, noch Färbung hervor. — Das *Silberoxydsalz* ist von dunkelvioletter Farbe und wurde durch *neutrales* salpetersaures Silberoxyd mit Chrysamminsäure oder chrysamminsaurem Kali dargestellt; es ist im Wasser fast unlöslich. — Das *Goldoxydsalz* ist gelbbraun, beim Erwärmen ohne Färbung löslich. — Das *Platinsalz* ist gelb und fast unlöslich im Wasser.

Die detonirenden Eigenschaften der chrysamminsauren Salze, gaben Veranlassung, darin NO_5 anzunehmen; zieht man Salpetersäure von ihrer Formel ab, so hat man:

wasserfreie Chrysamminsäure	$C_{14}HN_2O_{11}$
wasserfreie Salpetersäure	$N\ O_5$
	$C_{14}HN\ O_6$.

Es entsteht nun die Frage, wie diese letztere Gruppe zusammengesetzt ist, das Verhalten des Ammoniaks gegen Chrysamminsäure kann darüber einiges Licht verbreiten.

Chrysamminsäure und Ammoniak. Wenn man Chrysamminsäure mit Ammoniak erwärmt, so bildet sich eine Flüssigkeit, aus der Salpetersäure keine Chrysamminsäure niederschlägt, dieselbe aber purpurroth färbt; erst nach längerem Kochen kann wieder Chrysamminsäure nachgewiesen werden. Aus der verdampften ammoniakalischen Lösung erhält man durch doppelte Zersetzung mit Baryt- und Bleisalzen Verbindungen, die keine chrysamminsauren Salze sind.

Leitet man über Chrysamminsäure trocknes Ammoniakgas

bei 100°, so entwickelt sich Wasser und die gelbe Farbe der Säure geht in eine violette über.

Der Vorgang bei der Reaction ist folgender:

$$\underbrace{C_{14}H_2N_2O_{12}}_{\text{Chrysamminsäurehydrat.}} + NH_3 - HO = C_{14}H_4N_3O_{11}.$$

Die erwähnte Verbindung, welche als die Amidverbindung der Chrysamminsäure zu betrachten ist, ist eine dunkelviolette amorphe Masse. In Wasser, vorzüglich aber in Alkohol und Aether ist sie mit schön violetter Farbe löslich; aus der siedenden wässrigen Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in goldgrünen Blättchen aus. Concentrirte Salpetersäure wandelt diese Amidverbindung, die ich mit dem Namen *Chrysammid* bezeichnen will, wieder in Chrysamminsäure um. Kalilauge ändert die violette Lösung von Chrysammid in eine hellbraune um, und das Chrysammid wird zersetzt. Diese Umwandlung ist dieselbe, welche die Chrysamminsäure unter der Einwirkung des Kalis erleidet. Die Chrysamminsäure wandelt sich in eine schmutzig braune Substanz um; die Einwirkung des Kalis auf das Chrysammid lässt sich demnach so erklären, dass das Chrysammid in Ammoniak und chrysamminsaures Kali zerfällt, und dass letztere Verbindung durch das Kali vollständig zersetzt wird. Baryt und Kalk verhalten sich in der Wärme eben so wie das Kali. Concentrirte Schwefelsäure löst Chrysammid zu einer hellgelben Flüssigkeit auf; Wasser zu dieser Lösung gesetzt wandelt die Farbe derselben in eine schön violette um, und es fällt der grösste Theil der ursprünglichen Substanz, der Farbe nach zu urtheilen, unverändert nieder. Bei geringerem Wasserzusatz und Erwärmen wird die Flüssigkeit entfärbt und Chrysamminsäure als grüngelbes Pulver niedergeschlagen. Verdünnte Schwefelsäure (1 zu 5) wandelt Chrysammid ebenfalls in Chrysamminsäure um. In allen diesen Fällen wird ein Aequivalent Wasser aufgenommen und Chrysamminsäure und Ammoniak gebildet. Starke Chlorwasserstoffsäure verändert Chrysammid bei gewöhnlicher Temperatur nicht; beim Erwärmen bildet sich Salmiak und Chrysamminsäure.

Wenn man Chrysamminsäure mit Wasser anrührt und überschüssiges Ammoniak zusetzt, so bildet sich kein chrysamminsaures Ammoniak, sondern ebenfalls die Verbinduug $C_{14}H_4N_3O_{11}$.

Chrysammid lässt sich also auf trocknem und auf nassem Wege darstellen. Das Chrysammid geht mit Basen Verbindungen ein. Eine wässrige Lösung von Chrysammid giebt mit einer wässrigen Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd einen flockigen, violetten Niederschlag; die Flüssigkeit wird vollkommen entfärbt und der Niederschlag in Wasser durchaus unlöslich. Eine weingeistige Lösung von Chrysammid giebt mit einer ebenfalls weingeistigen Lösung von Bleizucker keinen Niederschlag. Das aus der wässrigen Lösung niedergeschlagene Bleisalz löst sich in Alkohol auf.

In Bezug auf die Constitution der Chrysamminsäure und des Chrysammids ist zu bemerken, dass man beide als gepaarte Verbindungen und zwar die erste als eine Verbindung der Sauerstoffsäure $C_{12}H_2N_2O_9$ mit Oxalsäure, und die zweite als eine Verbindung derselben Säure mit Oxamid betrachten kann, denn:

Chrysamminsäure.	Chrysammid.
$C_{14}H_2N_2O_{12}$	$C_{14}H_4N_3O_{11}$
$C_2 \quad O_3$	$C_2H_2N\ O_2$
$C_{12}H_2N_2O_9$	$C_{12}H_2N_2O_9$.

Dass in der Chrysamminsäure die Salpetersäure fertig gebildet enthalten ist, geht aus den explosiven Eigenschaften vieler chrysamminsaurer Salze deutlich hervor. In dem Chrysammid ist die Salpetersäure unverändert geblieben. Ziehen wir von der Formel, die nach der Reduction der Oxalsäure oder des Oxamids übrig bleibt, die der Salpetersäure ab, also

$$\begin{array}{r} C_{12}H_2N_2O_9 \\ N\ O_5 \\ \hline C_{12}H_2N\ O_4. \end{array}$$

so können wir mit vollem Rechten der *Chrysamminsäure* die Formel

$$C_{12}HNO_3, HO + C_2O_3 + NO_5 + HO$$

und dem *Chrysammid* die Formel

$$C_{12}HNO_3 + C_3H_2NO_2 + NO_5 + HO.$$

geben.

Grüne Chrysamminsäure. Mit diesem Namen belege ich das oben erwähnte grasgrüne Pulver. Bei kürzerer Einwirkung von Schwefelsäure auf Chrysammid ist es mehr von olivengrüner, bei längerer Einwirkung von dunkelgrüner Farbe. Im Wasser ist es kaum löslich, färbt dasselbe aber roth. Durch Kali

wird es augenblicklich in chrysamminsaures Kali umgewandelt. Bei der Analyse gab dieser Körper folgende Resultate:

I. 0,807 Grm. bei 120° in einem Strom trockner Luft getrocknet, gaben 1,179 CO_2 und 0,083 HO.

II. 0,565 Grm. geben 0,824 CO_2 und 0,060 HO.

III. 0,766 Grm. gaben 1,131 CO_2 und 0,060 HO.

IV. 0,616 Grm. gaben 72,4 Kubikcentimeter Stickstoff bei 19,5 und 763 Millimeter Barometerstand.

	I.	II.	III.	IV.	Aequiv.	Theorie.
C	39,90	39,96	40,31	—	14	40,1
H	1,14	1,18	0,87	—	2	0,9
N	—	—	—	13,59	2	13,3
O	—	—	—	—	12	43,7.

Diese Analysen waren mit Substanzen von den verschiedensten Bereitungsweisen angestellt worden; die Resultate zeigen, dass diese Substanz dieselbe Zusammensetzung wie das Chrysamminsäurehydrat hat. In der That konnte ich auch keinen erheblichen Unterschied zwischen diesem grünen Pulver und der gelben Chrysamminsäure ausfindig machen. Kocht man das grüne Pulver mit Chlorbaryum, so erhält man chrysamminsauren Baryt; mit Ammoniak übergossen, erhält man Chrysammid.

Chrysolepinsäure (Nitropikrinsäure).

Die zu der folgenden Untersuchung dienende Chrysolepinsäure wurde nach Schunk's Vorschrift dargestellt. In der Untersuchung über die Styphninsäure (die Oxypikrinsäure Erdmann's) gaben Böttger und Will (Ann. d. Chemie u. Pharm. LVIII, 274.) an, dass man aus der Aloë keine Nitropikrinsäure erhalten könne. Schunk beschreibt die Chrysolepinsäure als so nahe verwandt mit der Nitropikrinsäure, dass man wohl geneigt sein könnte, beide für identisch zu halten. Meine Untersuchungen in Bezug auf das Verhalten der Salze und die Zusammensetzung der Säure bestätigen, dass die Chrysolepinsäure nichts anderes als Nitropikrinsäure ist, und dass daher der erstere Name aus der Wissenschaft gestrichen werden kann.

Bei 100° getrocknete Säure gab mir folgende Resultate:

0,6824 Grm. Substanz gaben 0,8007 CO_2 und 0,0883 HO.

0,6288 Grm. Substanz gaben 96 Kubikcentim. Stickstoff bei 16,5° C. und 766 Millimeter Barometerstand.

	Versuch.	Aequiv.	Theorie nach der Nitropikrinsäure berechnet.
C	31,4	12	31,5
H	1,4	3	1,3
N	18,0	3	18,3
O	49,3	14	48,9.

Aloëtinsäure.

(Scheikund. Onderzoek. V. Deel. p. 173.)

Die Aloëtinsäure wurde dargestellt, indem Aloë mit acht Theilen starker Salpetersäure erwärmt wurde. Als sich Stickoxyd zu entwickeln anfing wurde die Mischung vom Feuer entfernt und erst nach beendigter Gasentwickelung wieder auf das Feuer gebracht und abgedampft, bis sich ein gelbes Pulver ausschied. Nach völligem Erkalten wurde Wasser hinzugesetzt, wodurch sich eine grosse Menge des gelben Pulvers ausschied.

Letzteres wurde mit Wasser ausgewaschen und mit siedendem Alkohol behandelt. Die Chrysamminsäure ist in dem Alkohol minder löslich als die Aloëtinsäure und bleibt zum grössten Theile ungelöst zurück. Das Filtrat wird verdampft; das, was sich nun abscheidet, ist Aloëtinsäure, die noch mit etwas Chrysamminsäure verunreinigt sein kann. Die so erhaltene Aloëtinsäure erscheint als gelbes, krystallinisches Pulver, das durch nochmaliges Auflösen und Umkrystallisiren gereinigt wird; sie bildet dann ein orangefarbenes, krystallinisches Pulver, von bitterem Geschmack, das sich nur wenig in kaltem Wasser, in grösserer Menge in siedendem, ziemlich leicht in Alkohol löst. Die Lösung reagirt stark sauer. Sie kommt mit der Chrysamminsäure in vielen Stücken überein, sie ist aber in Wasser und Alkohol weit löslicher und im reinen Zustande niemals gelb oder grünlichgelb, sondern stets orangefarben. Mit Kali und Natron bildet sie ziemlich leicht lösliche Salze und kann auf diese Weise von der Chrysamminsäure unterschieden und getrennt werden. Mit Baryt und Bleioxyd giebt die Aloëtinsäure unlösliche Salze. In Ammoniak löst sie sich mit schön violetter Farbe auf; sie unterscheidet sich dadurch wiederum von der Chrysamminsäure. Die Wirkung von Ammoniakgas auf Aloëtinsäure ist eigenthümlicher Art, ich werde auf dieselbe sogleich wieder zurückkommen.

In Bezug auf die Zusammensetzung der Aloëtinsäure ist zu bemerken, dass dieselbe ein Aequivalent Wasserstoff mehr und ein Aequivalent Sauerstoff weniger als die Chrysamminsäure enthält. Daraus erklärt sich, dass diese Säure unter dem Einflusse von starker Salpetersäure in Chrysamminsäure verwandelt, und dass umgekehrt erstere aus der letzteren entstehen kann.

Herr Vlaanderen erhielt bei der Analyse der Aloëtinsäure folgende Resultate:

I. 0,2817 Grm. gaben 0,430 CO_2 und 0,038 HO.

II. 0,3263 Grm. gaben 0,497 CO_2 und 0,0493 HO.

III. 0,348 Grm. gaben 0,530 CO_2 und 0,043 HO.

Ferner:

I. 0,3423 Grm. gaben 41,5 Kubikcentimeter N bei 11° und 755 Mm. Barometerstand.

II. 0,347 Grm. gaben 42,4 Kubikcentimeter N bei 11° und 755 Mm. Barometerstand.

III. 0,414 Grm. gaben 38,25 Kubikcentimeter N bei 11,5° und 762 Mm. Barometerstand.

	I.	II.	III.	Aequiv.		Theorie.
C	41,6	41,5	41,5	14	1051,68	41,4
H	1,5	1,7	1,4	3	37,44	1,5
N	14,4	14,5	14,5	2	350,00	13,8
O	42,5	42,3	42,6	11	1100,00	43,3
					2539,12.	

Schunk folgerte aus seinen Resultaten (Annal. d. Chem. und Pharm. Febr. 1848. S. 235) die Formel: $C_{16}H_4N_2O_{13}$.

Aloëtinsaurer Baryt. Aloëtinsäure wird in Wasser zertheilt und mit überschüssigem essigsaurem Baryt digerirt. Der überschüssige essigsaure Baryt wird auf einem Filter ausgewaschen und das braunrothe, beinahe unlösliche Barytsalz durch Auswaschen gereinigt. Das bei 120° getrocknete Salz gab folgende Resultate:

I. 0,378 Grm. gaben 0,158 $\dot{Ba}\dddot{S}$ = 27,4% BaO.

II. 0,757 Grm. gaben 0,316 $\dot{Ba}\dddot{S}$ = 27,2% BaO.

Die Formel $C_{14}H_2N_2O_{10}$ + BaO verlangt 28,3 p. C. Baryt.

I. a. 0,423 Grm. Barytsalz, 0,307 Säure entsprechend, geben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,480 CO_2 und 0,046 HO.

II. b. 0,601 Grm. Barytsalz 0,4363 Aloëtinsäure entsprechend, geben 0,676 CO_2 und 0,053 HO.

I. 0,339 Grm. = 0,2462 Grm. Säure gaben 28 Kubikcentim. Stickstoff bei 11° C. und 757 Millimeter Barometerstand.

II. 0,442 Grm. = 0,3212 Grm. Säure gaben 37,75 Kubikcentim. Stickstoff bei 10,25° und 731 Millimeter Barometerstand.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.			Theorie.
C	42,7	42,5	14	1051,68	43,3
H	1,7	1,3	2	24,96	1,0
N	13,5	13,6	2	350,00	14,4
O	42,1	42,6	10	1000,00	41,3
				2426,64.	

Aloëtinsaures Bleioxyd wurde durch Auflösen des Barytsalzes in vielem Wasser, Fällen mit essigsaurem Bleioxyd und Auswaschen des aloëtinsauren Bleioxydes dargestellt. Es erschien als dunkelrothes, unlösliches Pulver, das dem chrysamminsauren Bleioxyd sehr ähnlich war.

0,580 Grm. gaben 0,430 $\dot{Pb}\dddot{S}$ = 54,5% PbO.

Die Formel $C_{14}H_2N_2O_{10} + 2PbO$ verlangt 53,5 p. C. PbO.

Aus Vorstehendem folgt, dass die Zusammensetzung der Aloëtinsäure

$$C_{14}H_2N_2O_{10} + HO$$

ist, und dass sich dieselbe von der der Chrysamminsäure

$$C_{14}HN_4O_{11} + HO$$

nur durch + H — O unterscheidet. Siedende Salpetersäure entzieht H, giebt O ab und wandelt die Aloëtinsäure in Chrysamminsäure um.

Aloëtinamid.

Schon oben habe ich bemerkt, dass Ammoniak die Aloëtinsäure mit schön violetter Farbe auflöst. Die Aloëtinsäure bildet eben so wie die Chrysamminsäure eine Amidverbindung, die aber nicht wie bei der letzteren Säure durch Darüberleiten von Ammoniakgas über Aloëtinsäure erzeugt werden kann. Denn leitet man Ammoniakgas bei 100°, bei gewöhnlicher Temperatur oder bei einigen Graden unter 0° über Aloëtinsäure, so findet stets Entzündung unter Entwickelung einer grossen Menge von Gas und Zurücklassung einer schwarzen Substanz statt, welche letztere in Wasser, Alkohol, Ammoniak und Kali unlöslich ist.

Eine Explosion findet nicht statt, wenn Chrysamminsäure mit Ammoniakgas in Berührung kommt. Leitet man aber sehr verdünntes Ammoniakgas über Aloëtinsäure, so färbt sich dieselbe sogleich dunkelviolett, nimmt Ammoniakgas auf und giebt Wasser von sich. Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,260 Grm. gaben 0,373 CO_2 und 0,0595 HO.

0,287 Grm. gaben 48 Kubikcentimeter N bei 20° und 763 Millimeter.

	Versuch.	Aequiv.		Theorie.
C	39,16	14	1051,68	39,8
H	2,54	5	62,40	2,4
N	20.58	3	525,00	19,9
O	37,72	10	1000,00	37,9
			2639,08.	

oder

$$C_{14}H_3N_2O_{11} - HO + NH_3 = C_{14}H_3N_2O_{10} + NH_2.$$

Dieser Körper ist das Aloëtinamid; er unterscheidet sich von dem Chrysammid durch grössere Löslichkeit in Wasser, weit dunklere Farbe und bezüglich der Zusammensetzung durch + H—O.

Das Aloëtinamid wird von Salpetersäure augenblicklich in Aloëtinsäure und Ammoniak zerlegt. Wird die rothe Lösung mit Kali übersättigt, so wird die schöne violette Farbe der ursprünglichen Stoffe nicht wieder hergestellt, aber rothes aloëtinsaures Kali gebildet.

Beim Erwärmen mit Salzsäure wird das Aloëtinamid in Salmiak und Aloëtinsäure zerlegt; die auf diese Weise erhaltene Aloëtinsäure ist grün.

Hydro-Aloëtinsäure.

Unter diesen Namen begreife ich ein Zersetzungsproduct der Chrysammin- und Aloëtinsäure, das als Farbstoff angewendet werden kann. Die beste Darstellungsart dieser Substanz ist die, Chrysamminsäure mit Wasser und Zinnchlorür im Ueberschuss zu kochen. Es entsteht ein schwarz-dunkelviolettes Pulver, das in allen Flüssigkeiten unlöslich ist. Das ausgewaschene und bei 120° getrocknete Zinnsalz hat folgende Zusammensetzung:

0,795 Grm. gaben 0,414 SnO_2.

0,601 Grm. gaben 0,312 SnO_2.

0,667 Grm. gaben 0,472 CO_2 und 0,066 HO.

0,934 Grm. gaben 49 Kubikcentimeter Stickstoff bei 6° und 765,2 Millimeter Barometerstand.

	Versuch.		Aequiv.		Theorie.
C	19,3		14	1051,68	19,5
H	1,1		4	50,00	0,9
N	6,4		2	350,00	6,6
O	21,2		11	1100,00	20,6
SnO_2	52,1	51,9	3	2805,90	52,4
				5357,58.	

Die organische Substanz in Verbindung mit SnO_2 unterscheidet sich von der wasserfreien Aloëtinsäure durch H und HO. Ihre Entstehung aus der Chrysamminsäure lässt sich auf folgende Weise erklären:

$$C_{14}H_2N_2O_{12} + 3SnCl_2 + 5HO = C_{14}H_4N_2O_{11} + 3SnO_2 + 6HO.$$

Diese Formel dieser Verbindung stimmt mit der der Aloëtinsäure nicht überein. Uebergiesst man die dunkelviolette Zinnoxydverbindung mit Kalilauge, so geht die Farbe derselben in eine schön blaue über. Es findet dabei Ammoniakentwickelung statt. Ein Hydrür der Aloëtinsäure ist diese Verbindung in keinem Falle.

Die Hydroaloëtinsäure giebt beim Behandeln mit Kali Ammoniak, wir könnten derselben wohl die Formel geben $C_{14}H_2NO_{11} + NH_2$. Erwärmt man das Zinnsalz mit starker Salpetersäure, so wird Zinnoxyd ausgeschieden und die Lösung wird unter Entwickelung von nitrösen Dämpfen roth; zuerst bildet sich Aloëtinsäure und durch längere Zeit fortgesetztes Kochen Chrysamminsäure; diese Umwandelung besteht in einer Oxydation von H und H_2.

$C_{14}H_4N_2O_{11}$ wasserfreie Hydroaloëtinsäure
$C_{14}H_3N_2O_{11}$ Aloëtinsäurehydrat
$C_{14}HN_2O_{11}$ wasserfreie Chrysamminsäure.

Uebergiesst man das Zinnsalz der Hydroaloëtinsäure mit starker Salpetersäure, so entwickeln sich nitröse Dämpfe; fügt man dann überschüssiges Kali hinzu, so löst sich das mit Zinnoxyd gemengte gelbe Pulver auf, und die Lösung verhält sich wie aloëtinsaures Kali. Kocht man aber mit Salpetersäure und setzt dann Kali im Ueberschusse zu, so entsteht kein leicht lösliches Kalisalz.

Chrysammid.

Schunk hat für das Chrysammid (Ann. d. Chem. u. Pharm. Febr. 1848. 236) eine Zusammensetzung gefunden, die sich als die des Chrysammids mit etwas Ammoniak verbunden betrachten lässt. Schon früher habe ich angeführt, dass sich das Chrysammid mit Basen, z. B. mit Bleioxyd verbindet. Eine solche Verbindung besteht auch zwischen Chrysammid und NH_4O. Bei 100° wird NH_3, HO ausgetrieben. Es scheint, als ob bei Schunk etwas NH_4O mit dem Chrysammid verbunden geblieben wäre.

Was Schunk Amido-Chrysamminsäure nennt, war ein Gemenge von Chrysammid mit grüner Chrysamminsäure.

Auf die Frage, ob eine chemische Verbindung zwischen Chrysammid und Chrysamminsäure besteht, ist die Antwort nicht zweifelhaft, denn:

$$C_{14}H_4N_3O_{11} + C_{14}H_2N_2O_{12} = C_{28}H_6N_5O_{23}.$$

Aloëresinsäure.

Unter diesem Namen hat Schunck in seiner ersten Abhandlung eine Verbindung beschrieben, die er durch Behandlung der Aloë mit Salpetersäure erhielt und welche in Wasser ziemlich lösliche Salze bildet. In seiner letzten Abhandlung zeigte er, dass das durch die Einwirkung von Aetzkali auf Chrysamminsäure erhaltene Produkt mit dem obigen identisch ist, und erhielt für das Barytsalz folgende Zusammensetzung:

		Theorie.	Versuch.
C	12	28,47	28,03
H	4	1,58	1,82
N	2	11,22	—
O	9	28,46	—
BaO	—	30,27	30,80.

Keines von diesen Resultaten hat sich bestätigt gefunden, und diese zwei Körper sind durchaus von einander unterschieden. Für die Substanz, welche Schunk unmittelbar aus der Aloë erhält, behalte ich den Namen *Aloëresinsäure* bei, die andere bezeichne ich mit dem Namen *Chrysatrinsäure*. Die Flüssigkeit, von welcher die Aloëtinsäure abfiltrirt worden ist, enthält die Aloëresinsäure, ausserdem Salpetersäure, Oxalsäure u. s. w. Dieselbe wird mit kohlensaurem Kalk gesättigt und der Niederschlag abfiltrirt. Die durchgelaufene Flüssigkeit

wird mit neutralem essigsaurem Bleioxyd versetzt, wodurch ein brauner, gallertartiger Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag ist von verschiedenem Bleigehalte, doch ist die organische Verbindung stets dieselbe, wenn die zur Bereitung der Aloëtinsäure gegebene Vorschrift genau befolgt wird. Wenn dieses Bleisalz in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft wird, so erhält man die Aloëresinsäure als braune, amorphe Masse. Das Bleisalz von verschiedenen Bereitungsweisen herrührend, wurde von Herrn Vlaanderen untersucht. Die Resultate der Analyse gaben in 100 Theilen folgende Zahlen:

				Aequiv.	Theorie.
C	42,7	42,8	42,3	1051,68	42,7
H	2,2	1,9	2,4	37,44	1,5
N	7,4	7,4	7,4	175,00	7,1
O	47,7	47,9	47,9	1200,00	48,7
				2464,12.	

Die Menge des Bleioxydes betrug im Durchschnitte 61,8 p. C. Die Formel $C_{14}H_3NO_{12}$ erheischt für 3 Aequivalente Bleioxyd 63. p, C.

Vergleichen wir die Zusammensetzung der Chrysamminsäure, Aloëtinsäure und Aloëresinsäure, so finden wir, dass:

Chrysamminsäure $= C_{14}HN_2O_{11} + HO$
Aloëtinsäure $= C_{14}H_2N_2O_{10} + HO$
Aloëresinsäure $= C_{14}H_3NO_{12} + HO$.

Ziehen wir von der Aloëresinsäure HO ab, so haben wir:

Chrysamminsäure $C_{14}HN_2O_{11}$
Aloëtinsäure $C_{14}H_2N_2O_{10}$
Aloëresinsäure $C_{14}H_2NO_{11}$

oder

Chrysamminsäure $C_{14}HN_2O_{10} + O$
Aloëtinsäure $C_{14}HN_2O_{10} + H$

und

Aloëtinsäure $C_{14}H_2NO_{10} + N$
Aloëresinsäure $C_{14}H_2NO_{10} + O$.

Der Zusammenhang dieser Säuren unter einander und der Neigung derselben, in einander übergehen zu können, wenn sie oxydirenden und reducirenden Stoffen ausgesetzt werden, wird durch das vorstehende Schema erklärlich.

Die Aloëresinsäure liefert mit Kali, Natron, Kalk, Baryt,

braune, nicht krystallisirbare, lösliche Salze, während sie mit Blei-, Kupfer-, und Silberoxyd bräunliche unlösliche liefert.

Durch Kochen mit starker Salpetersäure wird die Aloëresinsäure, unter Entwickelung von nitrösen Dämpfen zuerst in Aloëtinsäure, und durch fortgesetzte Einwirkung in Chysamminsäure umgewandelt.

Die Aloëresinsäure ist demnach das erste Produkt der Einwirkung der Salpetersäure auf Aloë, und verdient deshalb besonders beachtet zu werden.

Behandelt man Aloë kurze Zeit mit Salpetersäure, so erhält man nur Aloëresinsäure; durch längeres Behandeln erhält man Aloëtinsäure und das Endprodukt beider ist allein Chrysamminsäure. Je brauner die Chrysamminsäure ist, desto mehr ist ihr Aloëresinsäure beigemengt; ist sie aber orangefarben, so ist sie mit Aloëtinsäure verunreinigt. Diejenige Säure, die Boutin (*Compt. Rendus 1840. X, 452*) unter dem Namen Polychromsäure beschrieb, war Chrysamminsäure, die mit Aloëtin- und Aloëresinsäure gemengt war.

Chrysatinsäure.

Die Chrysatinsäure ist ein Zersetzungsproduct der Chrysamminsäure, das der Aloëresinsäure in äusserem Ansehn und vielen Eigenschaften gleicht, sich aber durch andere und namentlich durch die Zusammensetzung von dieser Säure unterscheidet. Sie hat das Aussehn einer humusartigen Substanz. Folgende Bereitungsweise giebt eine Bleiverbindung der Chrysatinsäure mit constantem Bleigehalte. In überschüssige mässig concentrirte Kalilauge wird Chrysamminsäure gebracht und das Gemenge bis zum Sieden erhitzt. Nach vollständiger Lösung ist eine braune Flüssigkeit entstanden, die mit Wasser verdünnt, filtrirt und mit überschüssiger Essigsäure erwärmt wird. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit neutralem essigsaurem Bleioxyd gefällt. Es entstand ein reichlicher brauner Niederschlag, der nach dem Auswaschen bei 130° getrocknet wurde. Er bestand aus chrysatinsaurem Bleioxyd. Die Analyse gab Resultate, die im Folgenden zusammengestellt sind:

I. 0,5285 Grm. gaben 0,421 Grm. $PbO, SO_3 = 58,64$ p. C. PbO.

II. 1,162 Grm. gaben 0,928 Grm. PbO, SO_3 = 58,78 p. C. PbO.

			Aequiv.		Theorie.
C	46,22	46,15	24	1802,88	46,2
H	1,89	1,89	6	74,88	1,9
N	13,01	13,69	3	525,00	13,5
O	38,88	38,27	15	1500,00	38,4
				3902,76.	

Die Formel:

$C_{24}H_6N_3O_{15}$ + 4PbO erfordert 58,8 p. C. Bleioxyd.

Die Bildung der Chrysatrinsäure lässt sich durch folgendes Schema erklären:

Chrysamminsäure	$C_{28}H_4N_4O_{24}$
Wasser	$H_3\ O_3$
	$C_{28}H_7N_4O_{27}$
Ameisensäure	$C_2\ H\ O_3$
Kohlensäure	$C_2\ O_4$
Salpetersäure	$N\ O_5$
Chrysatrinsäure	$C_{24}H_6N_3O_{15}$
	$C_{28}H_7N_4O_{27}$.

Die Chrysatrinsäure ist in Wasser und verdünnten Säuren löslich, sie bildet lösliche Kali-, Natron-, Kalk- und Barytsalze, unlösliche Silber- und Bleisalze.

Durch Salpetersäure wird sie nicht wieder in Chrysamminsäure verwandelt; sie lässt sich dadurch also von der Aloëtinsäure unterscheiden.

Die genannte Chrysatrinsäure kann über die Constitution der Chrysamminsäure einiges Licht verbreiten. Oben gab ich an, dass sich das Chrysammid wie eine gepaarte Oxamidverbindung verhalte und dass in der Chrysamminsäure Oxalsäure enthalten sei, denn:

Chrysamminsäure.	Chrysammid.
$C_{14}H_2N_2O_{12}$	$C_{14}H_4N_3O_{11}$
$C_2\ O_3$	$C_2\ H_2N\ O_2$
$C_{12}H_2N_2O_9$	$C_{12}H_2N_2O_9$.

Ziehen wir von letzterer Formel Salpetersäure ab:

$$\begin{array}{r} C_{12}H_2N_2O_9 \\ N\ O_5 \\ \hline C_{12}H_2N\ O_4 \end{array}$$

so haben wir die Formel, die die Nitropikrinsäure minus NO_5 und NO_4 giebt, denn:

$$\begin{array}{l} C_{12}H_2N_3O_{13} \text{ Nitropikrinsäure} \\ \underline{\quad\quad N_2O_9} \\ C_{12}H_2N\,O_4. \end{array}$$

Dieselbe Formel finden wir auch in der Chrysatrinsäure wieder, denn:

$$\begin{array}{l} C_{24}H_6N_3O_{15} \\ \underline{\quad\quad N\,O_5} \\ C_{24}H_6N_2O_{10} \\ \underline{\quad H_2\quad O_2} \\ \frac{C_{24}H_4N_2O_8}{2} = C_{24}H_2NO_4 \end{array}$$

Die Chrysatrinsäure ist aus der Chrysamminsäure durch Aufnahme von 3HO und Ausscheiden von NO_5 und C_4HO_7 entstanden. Diese C_4HO_7 sind gleich $2C_2O_3 + HO$.

Es liegt darin ein neuer Beweis dafür, dass in der Chrysamminsäure die Oxalsäure mit Salpetersäure gepaart vorkommt.

Indigsäure ist auf diese Weise betrachtet:

$$\begin{array}{l} C_{14}H_4NO_9 \\ \underline{\quad H_2\ O_2} \\ C_{14}H_2NO_7 \\ \underline{C_2\quad\ O_3} \\ C_{12}H_2NO_4 \end{array}$$

und die Oxypikrinsäure:

$$\begin{array}{l} C_{12}H_2N_3O_{15} \\ \underline{\quad\quad N_2O_{10}} \\ C_{12}H_2N\,O_4 + O. \end{array}$$

Was die Constitution der Chrysatrinsäure anlangt, so steht sie mit der Nitropikrinsäure in folgendem Zusammenhange:

$$C_{24}H_6N_3O_{15} = 2C_{12}H_2NO_4 + NO_5 + 2HO.$$

Nehmen wir in dem Anilin den Paarling $C_{12}H_8$ an, so ist der Paarling der Pikrinreihe $C_{12}H$; demzufolge haben wir:

Nitropikrinsäure $= C_{12}H_2N_3O_{13} = C_{12}H + 3NO_4, HO.$

Oxypikrinsäure $= C_{12}H_2N_3O_{15} = C_{12}H + 2NO_5 + NO_4 + HO.$

Anilsäure $= C_{14}H_4NO_9 = C_{12}H + NO_3 + C_2O_3 + 3HO.$

Chrysamminsäure $= C_{14}HN_2O_{11} = C_{12}H + 2NO_4 + C_2O_3.$

Aloëtinsäure $= C_{14}H_2N_2O_{10} = C_{12}H + 2NO_3 + C_2O_3 + HO.$

Aloëresinsäure $= C_{14}H_3NO_{12} = C_{12}H + NO_5 + C_2O_3 + 2HO + 2O.$

Chrysatrinsäure $= C_{24}H_6N_6O_{15} = 2C_{12}H + 2NO_3 + NO_5 + 4HO.$

Chryiodin.

Mit diesem Namen bezeichne ich eine violette Substanz, die man durch die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Chrysamminsäure erhält. Wenn man Chrysamminsäure mit dem ersten Hydrat der Schwefelsäure bis zum Sieden erhitzt, so tritt nach einiger Zeit eine so heftige Reaction ein, dass die Masse unter starker Gasentwickelung häufig übersteigt. Das sich entwickelnde Gas ist Untersalpetersäure. Nach beendigter Reaction ist die Chrysamminsäure in eine in Wasser unlösliche, dunkelviolette Substanz umgewandelt. Dieselbe wird mit Wasser verdünnt, auf ein Filtrum gebracht und von der Schwefelsäure durch Waschen befreit. Sie erscheint dann als gallertartiger violetter Körper. Bei der Reaction wird ein Theil der Chrysamminsäure durch die concentrirte Schwefelsäure zersetzt. Denn wenn man die Säure in einer Retorte einwirken lässt, deren Hals mit einer Gasentwickelungsröhre verbunden ist, die unter Quecksilber führt, so erhält man ein Gasgemenge von schwefliger Säure, Kohlensäure und Kohlenoxydgas.

Das Chryiodin gab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,600 Grm. gaben 1,229 CO_2 und 0,105 HO.

0,286 Grm. gaben 0,585 CO_2 und 0,0478 HO.

0,500 Grm. gaben 28 Kubikcentimeter N bei 20,25° und 768 Millimeter Barometerstand.

II. 0,599 Grm. gaben 1,209 CO_2 und 0,102 HO.

0,541 Grm. gaben 27,5 Kubikcentimeter bei 7,25° und 759,6 Millimeter Barometerstand.

	I.		II.	Aequiv.		Theorie.
C	55,9	55,9	55,1	56	4206,72	55,1
H	1,9	1,9	1,9	8	99,84	1,3
N	—	6,5	6,2	3	525,00	6,9
O	—	35,7	36,8	28	2800,00	36,7
					7631,56.	

Die Umwandelung der Chrysamminsäure in Chryiodin geht wahrscheinlich auf folgende Weise vor sich:

$$\begin{array}{rl} \text{4 Aequiv. Chrysamminsäure} = & C_{56}H_8N_8O_{48} \\ & \underline{\qquad\quad N_5O_{20}} \\ \text{Chryiodin} = & C_{56}H_8N_3O_{28}. \end{array}$$

Durch Ammoniak wird das Chryiodin in zwei indigblaue Körper zersetzt, von denen der eine in Ammoniak lösliche eine Amidverbindung ist; der andere in Ammoniak unlösliche ist eine Ammoniakverbindung. Aus folgenden Resultaten geht hervor, dass das Chryiodin die Zusammensetzung einer gepaarten Verbindung hat:

$$\begin{array}{rl} & C_{28}H_4N\,O_{15} \\ & \underline{C_{28}H_4N_2O_{13}} \\ \text{Chryiodin} & C_{56}H_8N_3O_{28}. \end{array}$$

Das Chryiodin giebt mit concentrirter Salpetersäure erwärmt reichliche nitröse Dämpfe und eine rothe Lösung, die mit Kali übersättigt kein chrysamminsaures Kali giebt. Mit verdünnter Kalilösung behandelt, löst sich das Chryiodin auf; die Lösung ist von schön violetter, nicht blauer Farbe. Durch Salzsäure wird das Chryiodin aus dieser Lösung als violette Gallerte gefällt. Diese Substanz schliesst sich in keiner Beziehung an die Chrysamminsäure oder eine andere der davon abgeleiteten Substanzen an.

Chryiod-Amid.

Uebergiesst man Chryiodin mit flüssigem Ammoniak, so wird dasselbe augenblicklich blau, und es löst sich ein Theil auf. Wäscht man den anderen, unlöslichen Theil, der gallertartig ist, mit verdünntem Ammoniak und Wasser aus, so bleibt ein dunkelblauer Körper zurück, der bei 120° getrocknet, bei der Analyse folgende Resultate gab:

0,942 Grm. gaben 1,810 CO_2 und 0,238 HO.

0,670 Grm. gaben 82,5 Kubikcentimeter N bei 17,5° und 745 Millimeter Barometerstand.

	Versuch.	Aequiv.		Theorie.
C	52,45	28	2103,36	52,4
H	2,81	8	99,84	2,5
N	14,03	3	525,00	13,0
O	30,72	13	1300,00	32,1
			4028,20.	

Die Bildung des Chryiod-Amids lässt sich auf folgende Weise erklären:

$$\begin{array}{l} C_{28}H_4\ N\ O_{15} \\ +\quad H_6\ N_2 \\ \hline C_{28}H_{10}N_3O_{15} \\ -\quad H_4\quad O_2 \\ \hline C_{28}H_8\ N_3O_{13}. \end{array}$$

Chryiod-Ammoniumoxyd.

Wenn der von dem Chryiodin in Ammoniak gelöste Theil zur Trockne verdampft wird, so erhält man ebenfalls eine indigblaue, aber in Wasser sehr leicht lösliche Masse. Bei 120° getrocknet, gab dieselbe:

0,484 Grm. gaben 0,889 CO_2 und 0,137 HO.

0,621 Grm. gaben 81,5 Kubikcentimeter N bei 3,5° und 771,2 Millimeter Barometerstand.

	Versuch.	Aequiv.		Theorie.
C	50,1	28	2103,36	49,8
H	3,2	10	124,80	2,9
N	16,4	4	700,00	16,5
O	30,3	13	1300.00	30,8
			4228,16.	

Gehen wir aus von

$$\begin{array}{l} C_{28}H_4\ N_2O_{13} \\ +\quad H_6\ N_2 \\ \hline C_{28}H_{10}N_4O_{13}, \end{array}$$

so sehen wir, dass eine der beiden Gruppen, in welche das Chryiodin durch Ammoniak geschieden wird, nämlich die Verbindung $C_{28}H_4N_2O_{13}$, sich mit dem Ammoniak verbindet zu

$$C_{28}H_2N_2O_{11} + 2NH_4O.$$

Die Verbindung löst sich leicht in Kali unter Ammoniakentwickelung, verliert dabei die blaue Farbe und wird violett. Salzsäure fällt die Substanz aus der Lösung.

Chrysindin-Ammoniumoxyd.

Wenn man Chrysamminsäure mit Ammoniak erwärmt und durch die Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas leitet, so wird dieselbe zuerst violett, dann indigblau. Ein Theil bleibt ungelöst. Letzterer wird durch ein Filter abgeschieden, ausgewaschen und getrocknet. Es ist nicht möglich, die Verbindung

frei von Schwefel zu erhalten, obgleich derselbe ihr nicht wesentlich anzugehören scheint. Die bei 130° getrocknete Substanz gab folgende Resultate:

0,523 Grm. gaben 0,872 CO_2 und 0,114 HO.

0,824 Grm. gaben 136,3 Kubikcentimeter N bei 14° und 744,2 Millimeter Barometerstand.

1,175 Grm. gaben 0,372 BaO, SO_3.

	Versuch.		Aequiv.	Theorie.
C	45,4	47,5	28	48,0
H	2,4	2,5	8	2,3
N	19,2	20,1	5	20,0
O	28,6	29,9	13	29,7
S	4,4	—	—	—

Ist die Verbindung schwefelfrei, so ist ihre Entstehung auf folgende Weise zu erklären. Wasserfreie Chrysamminsäure = $C_{14}HN_2O_{11}$. Wird hierzu SH gebracht, so entsteht Aloëtinsäure $C_{14}H_2N_2O_{10}$ + SO. Diese giebt mit Ammoniak Aloëtinamid =

$$C_{14}H_2N_2O_{10} + NH_3 - HO = C_{14}H_4N_3O_9.$$

Letztere Formel verdoppelt	$C_{28}H_8N_6O_{18}$
davon abgezogen	$N\ O_5$
giebt Chrysindin-Ammoniak	$C_{28}H_8N_5O_{13}$.

Chrysindamid.

Wenn man Chrysamminsäure in Ammoniak löst, durch die Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas leitet, bis zum Sieden erhitzt und filtrirt, so erhält man nach dem Abdampfen einen blauen Rückstand, der das erste Produkt der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chrysammid ist. Es bildet sich nämlich hierbei erst Chrysamid durch Austausch von HO und NH_3. Die entstandene Verbindung giebt beim Behandeln mit Kali Ammoniak aus. Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz, die indess ebenfalls nicht ganz frei von Schwefel war, gab folgende Resultate:

0,683 Grm. gaben 0,070 BaO, SO_3.

0,7525 gaben 108 Kubikcentimeter N bei 11° und 764 Millimeter Barometerstand.

0,6197 gaben 0,9675 CO_2 und 0,146 HO.

	Versuch.		Aequiv.	Theorie.
C	42,83	43,4	28	43,0
H	2,63	2,7	9	2,4
N	17,30	17,5	5	17,9
O	35,84	36,4	9	36,8.
S	1,40	—	—	—

Der Schwefel ist als zufällig vorhanden zu betrachten. Diese Verbindung ist auf folgende Weise enstanden:

2 Aeq. Chrysamminsäure		$C_{28}H_4N_4O_{24}$.
Salpetersäure	—	NO_5
		$C_{28}H_4N_3O_{19}$
Ammoniak	+	H_6N_2
		$C_{28}H_{10}N_5O_{19}$
Wasser	—	H_2O_2
		$C_{28}H_8N_5O_{17}$.

Wird durch die Lösung der Chrysamminsäure in Ammoniak überschüssige schweflige Säure geleitet, so erhält man eine braune Flüssigkeit, in welcher Salzsäure keinen Niederschlag erzeugt. Wenn man Chrysamminsäure in lauwarmem Wasser zertheilt, durch die Flüssigkeit überschüssige schweflige Säure leitet und dann Ammoniak zusetzt, so wird die Flüssigkeit ebenfalls deutlich braun. Wird die schweflige Säure nicht im Ueberschuss angewendet, so wird die Flüssigkeit violett und ganz hell. Mit Salzsäure vermischt und erwärmt, entwickelt sich schweflige Säure und es entsteht ein brauner, gallertartiger Niederschlag.

Diese und einige andere Reactionen verdienen jedoch eine nähere Untersuchung.

II.

Ueber die Oxydation der Harnsäure vermittelst Kaliumeisencyanid.

A. Schlieper theilt (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXVII, 215) hierüber Folgendes mit. In einer lauwarmen Lösung von Harnsäure in etwas mehr wässrigem Kali, als zur Bildung von neutralem harnsaurem Natron erforderlich war, wurde nach und nach gepulvertes Kaliumeisencyanid eingetragen, das sich in dem Verhältnisse, als es sich löste, in Kaliumeisencyanür umwandelt. Schon nach dem ersten Eintragen schieden sich röthliche Flocken aus, zu denen bald die ganze Masse breiartig gestand, bei der Untersuchung erwies sich, dass dieselben aus saurem, harnsaurem Kali bestanden. Es wurde abwechselnd Kali und Kali-

umeisencyanid zugesetzt, bis aus der Flüssigkeit auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure keine Harnsäure mehr ausgeschieden wurde. Die alkalische schwach nach Ammoniak riechende Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure neutralisirt und kochend abgedampft. Die grössere Menge des Blutlaugensalzes wurde durch Krystallisation getrennt, der andere Theil des Kaliumeisencyanürs und das schwefelsaure Kali durch Alkohol ausgefällt und die präcipitirte Salzmasse mehrmals mit Alkohol ausgekocht. Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich beim Abdampfen krystallinische Krusten eines organischen Körpers aus. Die krystallinische Substanz zeigte bei der Analyse und durch die Reactionen, dass sie nichts als *Allantoïn* $C_4H_2N_3O_5$ war. Die über den Krystallen befindliche klebrige Mutterlauge enthält viel Kali und eine organische Substanz, die an Bleioxyd gebunden und analysirt zu der Formel $C_6H_2N_4O_6$ führte. Schlieper schlägt für diese neue Säure den Namen *Lantanursäure* vor. Die wasserfreie Säure kann betrachtet werden als bestehend aus 2 Aeq. Cyan, 1 Aeq. Ameisensäure und 3 Aeq. Wasser, oder als Harnstoff + 4 Aeq. Kohlenoxyd, sie hat ein Atom O mehr als Murexan und Difluan. — Lässt man Allantoïn in concentrirter Kalilauge gelöst, mehrere Tage lang stehen, so ist alles Allantoïn verschwunden und es hat sich eine neue Säure die *Hidantoïnsäure* gebildet; für das hidantoïnsaure Bleioxyd fand Schlieper die Formel $C_8H_4N_8O_8$, PbO. Diese neue Säure ist aus dem Allantoïn durch Aufnahme von 2 Aeq. Wasser entstanden. Man kann dieselbe als bestehend betrachten aus 4 Aeq. Cyan + 8 Aeq. HO oder aus 4 Aeq. Oxamid.

III.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Knochen.

Heintz verfuhr bei seiner Untersuchung (Poggend. Annal. LXXVII, 170) auf folgende Weise. Die compactesten Stücke frischer Röhrenknochen wurden von der Knochenhaut so wie von allem anhängendem Fette befreit und dann mittelst eines

Hammers zerschlagen. Die zerkleinerten Stücke wurden in einem Beutel von feinem Leinen in ein mit destillirtem Wasser angefülltes Gefäss gehängt und zweimal vier und zwanzig Stunden, unter einmaliger Erneuerung des Wassers darin gelassen. Die Knochen wurden ausgepresst, bei 15° getrocknet, in einem Stahlmörser zerstossen, das Pulver gesiebt und letzteres bei 150° getrocknet, bis eine Gewichtsabnahme nicht mehr stattfand. Das trockne Pulver wurde in zwei Portionen gewogen. Der eine Theil wurde in einem Glaskölbchen mit etwas Wasser zusammengeschüttelt und darauf in denselben ein mit Salzsäure gefülltes Röhrchen gebracht, welches so gestellt wurde, dass die darin enthaltene Flüssigkeit durch Neigen des ganzen Apparates ausfliessen konnte. Der Apparat wurde durch einen ein Chlorcalciumrohr tragenden Kork, der mit Siegellack eingekittet war, verschlossen. Nachdem dieser Apparat eine Stunde lang auf der Wage gestanden hatte, wurde er gewogen und dann die Säure mit dem in Wasser aufgeschwemmten Knochenpulver gemischt; nach mehrmaligen Erwärmen und Aussaugen wurde der Apparat wieder gewogen. Als die Erwärmung des Kölbchens und das Aussaugen des Apparats auf dieselbe Weise nochmals wiederholt wurde, fand sich stets noch eine Gewichtsabnahme von einigen Milligrammen, dieselbe fand bei jeder späteren Wägung statt. Diese Gewichtsabnahme lässt sich nur durch die Annahme erklären, dass die durch die zugesetzte Säure freigemachte Flusssäure auf das Glas einwirkt und Fluorkiesel und dadurch wieder, bei Gegenwart von Wasser Kieselfluorwasserstoffsäure bildet, die mit den Wasserdämpfen zum Theil fortgerissen wird, oder dass durch die Einwirkung der sauren Flüssigkeit auf die Gelatina der Knochen allmählich Gase entwickelt werden, durch deren Entweichen fortwährende Gewichtsabnahme stattfindet. Der Verf. sah deshalb die erste Wägung stets als die richtige an. — Die zweite Portion des Knochenpulvers wurde in einem geräumigen Tiegel bei möglichst gelinder Wärme verkohlt, die Kohle aber nicht sogleich verbrannt, sondern mit heisser Salzsäure ausgezogen. Die rückständige Kohle hinterliess beim Verbrennen niemals eine wägbare Menge Asche. Der salzsaure Auszug wurde in einer Platinschale bis zur Entfernung des grössten Theils der überschüssigen Salzsäure eingedampft, mit kohlensaurem Natron übersättigt, zur Trockne gebracht und über der Lampe zusammen-

geschmolzen. Die geschmolzene Masse wurde in Wasser und Salzsäure gelöst, mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt und der entstandene Niederschlag in Essigsäure gelöst. In einzelnen Fällen blieb etwas ungelöst zurück, das die Zusammensetzung des pyrophosphorsauren Kalkes $\dot{C}a_2\ddot{\ddot{P}}$ hatte. In keinem Falle war Eisen zu entdecken. Die Essigsäurelösung wurde mit oxalsaurem Kali vollständig gefällt, der Niederschlag nach 24 Stunden abfiltrirt, ausgewaschen, in kohlensauren Kalk umgewandelt und gewogen. Die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wurde darauf mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, wodurch die in den Knochen enthaltene Talkerde als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde gefällt wurde. Die im Filtrat enthaltene Phosphorsäure wurde durch schwefelsaure Magnesia und Ammoniak gefällt und eben so wie die Talkerde als pyrophosphorsaure gewogen.

I. *Ochsenknochen.*

Vom Femur eines Ochsen:

Kalkerde	37,46
Talkerde	0,97
Phosphorsäure	27,89
Kohlensäure	3,10
Verlust, organ. Substanz, Fluor, Wasser	30,58
	100,00.

Nimmt man die Kohlensäure an die Talkerde gebunden an, und setzt man die Magnesia als phosphorsaure Magnesia (PO_5, 3MgO) voraus, so ist die Zusammensetzung der untersuchten Knochen folgende:

Kohlensaure Kalkerde	7,07
Phosphorsaure Talkerde ($\ddot{\ddot{P}}\dot{M}g_3$)	2,09
Phosphors. Kalkerde ($\ddot{\ddot{P}}\dot{C}a_3$)	58,30
Kalkerde	1,96
Organische Substanzen etc.	30,58
	100,00.

II. *Hammelsknochen* (vom Femur eines Hammels).

In 100 Theilen:

Kalkerde	40,00
Talkerde	0,74
Phosphorsäure	29,64
Kohlensäure	3,08
Organ. Substanz, etc.	26,54
	100,00

oder nach obiger Annahme zu Salzen gruppirt:

Kohlensaure Kalkerde	7,00
Kohlensaure Talkerde	1,59
Phosphorsaure Kalkerde	62,70
Kalkerde	2,17
Organische Substanz, etc.	26,54
	100,00.

III. Menschenknochen.

Von dem mittleren Theile des Oberschenkelknochens einer am *typhus abdominalis* gestorbenen Frau.

In 100 Theilen:

Kalkerde	37,89
Talkerde	0,57
Phosphorsäure	28,27
Kohlensäure	2,80
Organ. Substanz, etc.	30,47
	100,00

oder zu Salzen gruppirt:

Kohlensaure Kalkerde	6,36
Phosphorsaure Talkerde	1,23
Phosphorsaure Kalkerde	60,13
Kalkerde	1,81
Organ. Substanz, etc.	30,47
	100,00.

Ziemlich dieselben Resultate wurden auch von H. Kern erhalten, als das Knochenpulver nicht geglüht, sondern mit Salzsäure ausgezogen wurde. Die Resultate aller dieser Versuche stimmen damit überein, dass die Menge der Basen in den Knochen grösser ist, als zu vollständiger Sättigung der darin enthaltenen Kohlensäure und Phosphorsäure erforderlich ist. Da ausser Fluor keine anderen unorganischen electronegativen Substanzen (d. h. keine schwefelsauren oder Chlorverbindungen) in den Knochen vorkommen, so bleibt nur noch anzunehmen übrig, dass jener überschüssig gefundene Kalk als Fluorcalcium in Rechnung zu bringen sei.

Berechnet man ihre Zusammensetzung auf 100 Theile der feuerbeständigen Bestandtheile derselben, so findet man:

	Ochsenkn.	Hammelskn.	Menschenkn.
Kohlensaure Kalkerde	10,07	9,42	9,06
Phosphorsaure Talkerde ($\ddot{\dot{P}}Mg_3$)	2,98	2,15	1,75
Phosphors. Kalkerde ($\ddot{\dot{P}}Ca_3$)	83,07	84,39	85,62
Fluorcalcium	3,88	4,05	3,57
	100,00	100,00	100,00.

Der Verf. versuchte das Fluor direct zu bestimmen, indem er 4,005 Grm. bei 150° getrockneten Knochenpulvers in einem Platintiegel verkohlte, die Kohle im Sauerstoffstrome verbrannte und die weissgebrannte Masse mit kohlensaurem Natron zusammenschmolz. Die geschmölzene Masse wurde mit heissem Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit bis auf ein geringes Volumen abgedampft, mit Salzsäure angesäuert und vier und zwanzig Stunden lang unter einer Glocke neben einer Lösung von ätzendem Kali stehen gelassen, worauf mit einer längere Zeit aufbewahrten, frisch filtrirten Mischung von Chlorcalcium und Ammoniak die Phosphorsäure und das Fluor gefällt wurde. Der aus phosphorsaurer Kalkerde und Fluorcalcium bestehende Niederschlag wurde geglüht. Sein Gewicht betrug 0,4835 Grm. Darauf wurde er in einer Platinschale mit Schwefelsäure übergossen und bis zu vollständiger Entfernung der Fluorwasserstoffsäure erhitzt. Nach Zusatz von Wasser wurde durch Alkohol die schwefelsaure Kalkerde vollständig gefällt, und aus dem Filtrat die Phosphorsäure durch schwefelsaure Magnesia und Ammoniak niedergeschlagen. Es wurden auf diese Weise 0,648 Grm. schwefelsaure Kalkerde und 0,3055 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia erhalten. Diess entspricht 0,2668 Grm. Kalkerde und 0,1936 Grm. Phosphorsäure. Der Verlust beträgt 0,0231 Grm. Er ist gleich der Differenz der in den Knochen enthaltenen Quantität Fluor und der ihr aequivalenten Menge Sauerstoff. Die Menge des Fluors in den untersuchten Knochen beträgt daher 0,0401 Grm. oder 1,00 p. C. und entspricht 0,0823 Grm. oder 2,05 p. C. Fluorcalcium. Der Gehalt der feuerbeständigen Bestandtheile der Knochen an Fluorcalcium betrug also 2,97 p. C. Der Verf. zieht aus seiner Arbeit folgende Schlüsse:

1. Die Knochen der Wirbelthiere enthalten eine geringe Menge Fluorcalcium, wie diess auch schon von Berzelius, Frerichs und Erdmann nachgewiesen worden ist.

2. Die eigentliche Knochenmasse ist gänzlich frei von Chlorverbindungen, von schwefelsauren Salzen und von Eisen. Wo dieselben als Bestandtheile der Knochen gefunden worden sind, ist die Flüssigkeii, welche sie durchtränkt, nicht vor dem Versuche entfernt worden.

3. Die feuerbeständigen Basen in den Knochen reichen gerade hin, um die darin enthaltenen Basen vollständig zu sättigen.

Es muss daher nicht allein die phosphorsaure Talkerde, sondern auch die phosphorsaure Kalkerde gemäss der Formel $\dddot{P}\dot{R}_3$ darin enthalten sein.

IV.
Chemisch-physiologische Untersuchung einiger Stoffe aus der Familien der Menispermeen.

Von Dr. *C. Bödeker.*

(Auszug aus d. Ann. d. Chem. u. Pharm. 61, 37.)

Columbin. Dieser Stoff wurde vom Verfasser dargestellt, indem derselbe Columbowuzel mit Alkohol von 75 p. C. auszog, von dem Auszug den Alkohol abdestillirte, den Rückstand im Wasserbade eintrocknete, das Zurückbleibende mit Wasser aufnahm und aus dieser Lösung das Columbin mit Aether auszog. Nach dem Abdestilliren des grössten Theiles des Aethers scheidet sich das Columbin krystallinisch aus. Das fettes Oel enthaltende rohe Columbin wird durch Waschen mit kaltem Aether und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Des Verfassers Bestrebungen, eine zur Aequivalentsbestimmung geeignete Verbindung zu erhalten, blieben ohne Erfolg. Die Analyse gab Zahlen aus denen die Formel $C_{21}H_{11}O_7$ abgeleitet wurde. Da aber die folgenden Substanzen 42 Aequivalente Kohlenstoff enthalten, so muss die Formel verdoppelt werden. Sie ist dann $C_{42}H_{22}O_{14}$.

Berberin. Trocknes alkoholisches Extract gab beim Ausziehn mit heissem Kalkwasser eine dunkel-braunrothe Lösung, aus der sich nach dem Neutralisiren mit Salzsäure eine amorphe Substanz mit wenig gelben krystallinischen Theilchen gemengt ausschied; nach dem Filtriren wurde Salzsäure im Ueberschusse zugesetzt. Nach zwei Tagen hatte sich ein reichlicher, krystallinischer Absatz gebildet; derselbe wurde in Alkohol gelöst und aus der Lösung mittelst Aether gefällt. So erhielt der Verfasser ein schön hochgelb gefälltes Pulver, dass sich unter dem Mikroskop als ein sehr verworrenes Krystallaggregat zu erkennen gab.

Die wässrige Lösung zeigte einen wesentlichen Chlorgehalt; das Verhalten der Reagentien stimmte mit dem Verhalten des Chlorwasserstoff-Berberins von Fleitmann überein. Die Analyse bestätigte diese Vermuthung, sie gab Zahlen, die zu der Formel $C_{42}H_{18}NO_9 + ClH + HO$ führten. Die Analyse der Platinchloridverbindung gab ebenfalls Resultate, die über die Identität der organischen Base in dem von Bödeker aus *Cocculus palmatus* erhaltenen salzsauren Salze, mit dem in *Berberis vulgaris* erzeugten keinen Zweifel mehr übrig lassen. Zu den bekannten Eigenschaften des Berberins ist noch hinzuzufügen, dass dasselbe beim Destilliren mit Kalk und Bleioxydhydrat Chinolin giebt.

Columbosäure. Der erwähnte amorphe Niederschlag, den man vermittelst Salzsäure aus dem mit Kalkwasser behandelten weingeistigen Extracte der Columbowurzel erhält, besteht wesentlich aus einer Säure, der Columbosäure. Diese Säure erscheint im getrockneten Zustande als blass strohgelbes Pulver ohne alle Krystallisation, verbrennt auf dem Platinblech, ohne Rückstand zu hinterlassen und reagirt auf feuchtes Lackmuspapier stark sauer; ihr Geschmack ist ähnlich bitter, wie der des Columbins doch schwächer; sie löst sich nur wenig in Aether, fast gar nicht in Wasser, leichter in Essigsäure, am besten in Alkohol mit hellgelber Farbe. Die Analyse führt zu der Formel $C_{42}H_{23}O_{13}$; das basische Bleisalz hatte bei 100° C. getrocknet die Formel $2(C_{42}H_{24}O_{14} + PbO) + PbO = 2(C_{42}H_{12}O_{11} + PbO) + (PbO + HO) + 5\ Aq.$

Die drei in unverkennbar naher Beziehung stehenden eigenthümlichen Stoffe der Columbowuzel sind also:

Columbin $C_{42}H_{22}O_{14}$
Columbosäure $C_{42}H_{21}O_{11} + HO + Aq.$
Berberin $C_{42}H_{18}O_9 + HO + Aq.$

Pelosin. Wiggers stellte zuerst aus *Radix pareirae bravae* eine organische Base dar, welche er anfangs Cissampelin später Pelosin nannte. Da die Darstellung und die Eigenschaften bereits ausführlich beschrieben waren, so suchte Bödeker nur seine Zusammensetzung zu bestimmen. *Das reine Pelosin* wurde aus seinen Lösungen in Aether und Alkohol stets amorph erhalten; die Analyse führte zu der Formel $C_{36}H_{21}NO_6 = NH_3 (C_{36}H_{18}O_6)$. Das Pelosinhydrat bildet sich überall, wo das reine Pelosin Gelegenheit hat, Wasser oder Wasserdampf zu binden,

mit grosser Schnelligkeit. Es hat die Formel $C_{26}H_{21}NO_6 + HO + 2\ Aq$.

Pellutein. Wenn das Pelosinhydrat der Einwirkung der Luft und des Lichtes, besonders bei Gegenwart von Feuchtigkeit längere Zeit ausgesetzt wird, so färbt sich das weisse Pulver allmählich intensiv gelb. Es entwickelt sich dabei Ammoniak. Nach dem Trocknen ist die erhaltene Substanz in Aether nicht mehr löslich. Der Verfasser wählte für diese Substanz den Namen *Pellutein* (aus Pellosin und luteum gebildet). Sie verhält sich gegen Säuren und andere Reagentien ganz ähnlich wie das Pelosin, mit Ausnahme ihrer Unlöslichkeit in Aether und der dunkleren gelben Farbe der Niederschläge, die sie mit Reagentien giebt. Das Pellutein hat die Formel $NH_3\ (C_{24}H_{18}O_7)$.

V.

Ueber Bankazinn und über das Atomgewicht des Zinns.

Von

G. J. Mulder.

(Scheikundig. Onderzoek. V Deel; p. 260).

Ein Anerbieten, das der niederländischen Regierung gemacht wurde um das auf der Insel Banka aus dem Zinnstein durch Reduction dargestellte Zinn chemisch rein erhalten zu können, gab Veranlassung zur Untersuchung des im Handel vorkommenden Bankazinnes. Das sogenannte gereinigte Zinn mit dem sogenannten ungereinigten verglichen, zeigte, dass das sogenannte ungereinigte Zinn fast reines Metall ist. Um aber über das Bankazinn im allgemeinen ein Urtheil fällen zu können, untersuchte ich zwölf Sorten, die mit verschiedenen Schiffsgelegenheiten und meistens von verschiedenen Zinngruben in Banka herrührend, in Holland eingeführt worden waren. Das Resultat dieser Untersuchungen ergab, dass in allen diesen Zinnsorten nur eine Spur von fremdartigen Metallen vorkommt, und sie demnach als chemisch rein betrachtet werden können.

Bei dieser Untersuchung wurde die geringe Menge Zinnoxyd die sich in der Salpetersäure löst, nicht mit in Rechnung gebracht, sondern einfach das gewogen, was nach der Oxydation des Zinnes durch Salpetersäure unlöslich zurückgeblieben war. Es entstand dadurch ein geringer Verlust, der bei einem beinahe reinen Metalle nicht unbemerkt bleiben konnte. Das Mittel der Resultate war, dass ich von 100 Theilen eine Quantität Zinnoxyd erhielt, aus welcher die berechnete Menge des Zinns 99,7 p. C. betrug. In der Flüssigkeit war eine Spur von Blei und Eisen verhanden, aber weder Silber, noch Kupfer, Antimon und Arsenik zu entdecken.

Durch diese Resultate wurde ich veranlasst, die Versuche von neuem mit besonderer Sorgfalt aufzunehmen und zwanzig Sorten Zinn von verschiedenen Minen auf Banka herrührend, einer Untersuchung zu unterwerfen.

Es wurde zu diesem Zwecke aus der Mitte einer jeden Zinnprobe ein Stückchen Metall herausgehackt, mit Salpetersäure oxydirt und vor dem Filtriren mit Wasser verdünnt. Das Zinnoxyd wurde nach dem Abfiltriren ausgewaschen und das Filter nach dem Trocknen verbrannt. Die vom Filter zurückbleibenden vier Milligramm Asche wurden vom Gewichte des Zinnoxydes abgezogen. Ich erhielt auf diese Weise folgende Mengen:

1.	8,597	Grm.	Zinn	gaben	10,9335	Zinnoxyd.
2.	8,841	"	"	"	11,263	"
3.	9,975	"	"	"	12,713	"
4.	11,181	"	"	"	14,272	"
5.	9,082	"	"	"	11,550	"
6.	12,009	"	"	"	15,275	"
7.	12,706	"	"	"	16,162	"
8.	13,443	"	"	"	17,086	"
9.	9,609	"	"	"	12,208	"
10.	8,764	"	"	"	11,152	"
11.	10,080	"	"	"	12 816	"
12.	9,196	"	"	"	11,692	"
13.	10,174	"	"	"	12,927	"
14.	12,185	"	"	"	15,479	"
15.	9,304	"	"	"	11,830	"
16.	9,253	"	"	"	11,759	"
17.	8,090	"	"	"	10,291	"
18.	10,518	"	"	"	13,379	"
19.	10,349	"	"	"	13,166	"
20.	8,521	"	"	"	10,830	"
	201,877				256,773	

Wenn wir aus diesem Oxyd das Metall nach der Zusammensetzung

Sn	78,616
O_2	21,384
	100,00.

berechnen, so haben wir in 100 Theilen vou jeder Sorte

1.	99,99
2.	100,15
3.	100,19
4.	100,35
5.	100,00
6.	100.00
7.	99,99
8.	99,92
9.	99,88
10.	100,04
11.	99,95
12.	99,95
13.	99,88
14.	99,87
15.	99,96
16.	99,91
17.	100,00
18.	100,00
19.	100,00
20.	99,92
	1999,96

$$\frac{1999,96}{20} = 99,998.$$

Die vom Zinnoxyde abfiltrirten Lösungen waren hell und farblos; sie wurden abgedampft. Es schied sich während des Abdampfens Zinnoxyd aus; der trockne Rückstand wurde mit Wasser behandelt und letzteres abfiltrirt. Die von allen Zinnsorten gesammelten Filter gaben nach dem Trocknen und Verbrennen 0,210 SnO_2, entsprechend 0,1651 Zinn.

Es waren im Ganzen angewendet worden

201,8777 Grm. Zinn

und diese Quantität hatte SnO_2 gegeben:

SnO_2	256,7735
SnO_2	0,2100
	256,9831.

Diese Menge Zinnoxyd entspricht

Zinn 201,8663 + 0,1651 = 202,0314

also 0,1544 Grm. mehr, als angewendet worden war.

Die Flüssigkeit, aus welcher anscheinend alles Zinn ausgeschieden war, wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt. Es entstand ein brauner Niederschlag, der abfiltrirt wurde. Die abgelaufene Flüssigkeit wurde abgedampft, der Rückstand mit Salpetersäure erwärmt und aus der Lösung durch Ammoniak das Ei-

senoxyd niedergeschlagen. Ich erhielt 0,0570 Fe_2O_3, entsprechend 0,0395 Grm. Eisen.

Die vom Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit enthielt nur noch salpetersaures Ammoniak.

Das braune Sulfuret konnte ein Gemenge sein; es wurde deshalb mit Salpetersäure oxydirt, die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Wasser behandelt; es blieb dabei 0,7061 Grm. Zinnoxyd zurück.

Diese Menge zu der früher erhaltenen addirt, giebt

$$256,9835 + 0,0061 = 256,9896.$$

Die wässrige Säure mit Schwefelsäure versetzt, gab 0,0376 schwefelsaures Bleioxyd, entsprechend 0,0257 Blei.

Nach Abscheidung des schwefelsauren Bleioxydes wurde die Flüssigkeit und der Rückstand vorsichtig geglüht; die Menge desselben betrug 0,0317. Dieser aus schwefelsaurem Kupferoxyd bestehende Rückstand wurde in Wasser gelöst und aus der Lösung das Kupferoxyd durch Kali niedergeschlagen. Es fanden sich dadurch 0,0126 Grm. Kupfer. Von anderen Metallen war keine Spur vorhanden. Eine salpetersaure Lösung der erwähnten Zinnsorten gab nach dem Abscheiden des Zinns mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen, mit Kaliumeisencyanür einen blauen, mit Ammoniumsulfhydrat einen schwarzen und mit Chlorwasserstoffsäure keinen Niederschlag. Mit Ammoniak versetzt, entstand eine blaue Flüssigkeit. Durch den Marsh'schen Apparat konnte weder Antimon noch Arsenik entdeckt werden.

Das Bankazinn enthält demnach eine Spur Eisen, Blei und Kupfer.

Eisen	0,0395	0,019
Blei	0,0257	0,014
Kupfer	0,0126	0,006
Reines Zinn	210,7992	99,961
Bankazinn	201,8770	100,00.

Die Menge der fremden Metalle beträgt $\frac{4}{10000}$.

Wie aus Vorstehendem zu ersehen ist, enthalten 201,877 Bankazinn 201,7992 reines Zinn. Berechnen wir hieraus die Zusammensetzung des Zinnoxydes so haben wir

Zinn	201,7992	78,524
Sauerstoff	55,1904	21,476
Zinnoxyd	256,9896	100,00

Daraus folgt für das Aequivalent des Zinnes die Zahl

731,230.

Berzelius (d. Lehrb. d. Chemie 1835. V, p. 123) fand, dass 100 Th. Zinn beim Behandeln mit Salpetersäure 127,2 Zinnoxyd gaben; er berechnete daraus für das Atomgewicht des Zinns die Zahl

735,296

Der Unterschied ist allerdings nicht sehr bedeutend; da aber so viele Versuche gleiche Resultate gaben, so glaube ich, dass das Aequivalent des Zinns in der That etwas geringer ist.

Die mitgetheilten Analysen sind freilich nicht von der Art dass aus denselben das Aequivalent des Zinns abgeleitet werden kann, sie zeigen aber jedenfalls, dass dasselbe geringer, als das von Berzelius angegebene sein muss.

Chemisch reines Zinn, durch Reduction aus Zinnoxyd vermittelst Russ und einem Flussmittel erhalten, wurde mit Salpetersäure oxydirt, das Oxyd getrocknet, geglüht und gewogen und dabei alle nur möglichen Vorsichtsmassregeln beobachtet.

2,752 reines Zinn gaben auf diese Weise 3,5104 SnO_2, 100 Theile also 127,56 SnO_2; daraus folgt für das Atomgewicht des Zinnes die Zahl

725,7.

Ich ersuchte Herrn Vlaanderen, eine Probe mit reinem, aus Zinnoxyd reducirtem Zinn anzustellen; die Resultate der Versuche waren:

I. 2,282 Grm. gaben 2,911 SnO_2.

II. 1,97525 Grm. gaben 2,517 SnO_2.

Auf 100 Theilen Zinn

I.	II.	
127,56	127,43	SnO_2

Berücksichtigen wir nur die am meisten übereinstimmenden zwei Proben, so erhält man für Atomgewicht des Zinns die Zahl

725,7

für welche wir füglich 725 schreiben können ($58 \times 12,5 = 725$).

Nimmt man demnach das Atomgewicht des Zinnes zu 725 an so berechnet sich die Zusammensetzung des Zinnoxydes zu

Zinn	78,38
Sauerstoff	21,92
	100,00.

VI.

Ueber die unorganischen Bestandtheile in den organischen Körpern.

Von

H. Rose.

(Im Auszuge aus Poggend. Annal. LXXVI, 305.)

Die unorganischen Bestandtheile in den Pflanzen. Die Pflanzen erhalten die unorganischen Bestandtheile durch die Wurzel aus dem Boden, der sie entweder schon unter seinen Bestandtheilen enthält oder durch geeigneten Dünger zugeführt bekommt. In beiden Fällen sind die unorganischen Bestandtheile im möglichst oxydirten Zustande. Enthält sie der Dünger noch nicht in diesem Zustande, so ist er als Dünger nicht passend, und wird es erst, wenn er längere Zeit der Luft ausgesetzt worden ist. Die im Wasser unlöslichen Salze werden wahrscheinlich mit Hülfe von Kohlensäure aufgelöst. Während des Wachsthums findet in denselben ein Desoxydationsprocess statt und die grünen Theile entwickeln unter dem Einfluss des Sonnenlichtes Sauerstoffgas. Sie zersetzen ferner die Kohlensäure und assimiliren deren Kohlenstoff, dadurch wird nach und nach die Masse desselben gegen die des Sauerstoffs in der Pflanze bedeutender. Finden wir nun, dass in den Pflanzen ein Theil der durch die Wurzel aufgenommenen organischen Bestandtheile sich in einem desoxydirten Zustande befindet, so ist zu vermuthen, dass die Menge derselben in denjenigen Theilen der Pflanze gering sein muss, die in näherer Beziehung mit dem Boden stehen, in denen also die Desoxydation erst begonnen hat. Jene Menge muss aber in den Theilen der Pflanze am grössten sein, deren Entstehung die längste Zeit erfordert hat. Das Verhältniss der nicht oxydirten zu den desoxydirten muss also in dem Kraute und in dem Samen sehr verschieden sein. Der Versuch hat diese Vermuthung auf das vollständigste bewahrheitet. Es wurden erhalten aus 100 Grm. Erbsen und aus 100 Grm. Erbsenstroh, die bei mässiger Hitze verkohlt worden waren

	Erbsen.	Erbsenstroh.
Im wässrigen Auszuge	0,380	1,417
Im salpetersauren Auszuge	0,356	3,458
Durch Verbrennung der Kohle	0,909	0,375.

Wasser und Salzsäure lösen aus dem verkohlten Erbsenstroh sehr bedeutende Mengen von unorganischen Bestandtheilen, aus den Erbsen aber eine sechs bis sieben Mal kleinere Menge davon auf. Durch die Verbrennung der durch Auflösungsmittel erschöpften Kohle hatten sich aber bei den Erbsen bei weitem mehr feuerbeständige Salze gebildet als bei dem Erbsenstroh. — Ganz ähnliche Resultate wurden bei der Analyse der unorganischen Bestandtheile im Raps und im Rapsstroh erhalten. Die Mengen der in 100 Theilen derselben enthaltenen unorganischen Bestandtheile waren

	Raps.	Rapsstroh.
Im wässrigen Auszuge	0,230	1,556
Im salzsauren Auszuge	0,884	1,805
Durch Verbrennung der Kohle	1,364	0,570.

In dem Masse, als der Desoxydationsprocess in der lebenden Pflanze fortschreitet, verwandeln sich wahrscheinlich die phosphorsauren Salze in nicht oxydirte Verbindungen, aus zusammengetzten, jedenfalls Phosphor enthaltenden Radicalen mit Metallen der Alkalien und Erden bestehend. Diese müssen also in den Theilen der Pflanze, die aus Stoffen gebildet sind, welche dem Desoxydationsprocess am längsten ausgesetzt waren, und dies sind offenbar die Samen, in grösster Menge vorhanden sein.

H. Rose nennt die organischen Substanzen, deren unorganische Bestandtheile in einem ganz oxydirten Zustande sich befinden, *teleoxydische Körper.* Die organischen Substanzen aber, deren unorganische Bestandtheile theilweise in einem oxydirten, theilweise in einem desoxydirten Zustande enthalten sind, nennt Rose *meroxydische Körper;* Erbsen, Raps und Weizen sind solche Substanzen. Ganz *anoxydische Körper* wurden weder bei der Untersuchung der vegetabilischen noch bei der der animalischen Körper angetroffen.

Die unorganischen Bestandtheile in den Thieren. Die Thiere erhalten die unorganischen Bestandtheile durch die Nahrung; diese wird aber auf andere Weise assimilirt, als bei den Pflanzen. Während bei letzteren im Allgemeinen ein Reductionsprocess stattfindet, werden bei den Thieren die Nahrungsmittel durch den eingeathmeten Sauerstoff oxydirt. Sie werden erst in Blut verwandelt und dieses allen Theilen des Körpers zugeführt, wo Ergänzung stattfinden muss. An der Oxydation neh-

men aber nicht nur die aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff bestehenden Verbindungen, sondern auch unstreitig jene Körper Theil, die als Verbindungen der hypothetischen phosphorhaltigen Radicale mit Metallen zu betrachten, und welche in den meroxydischen Substanzen der vegetabilischen Nahrungsmittel enthalten sind. Der nicht zur Ergänzung des Körpers verwendete Theil wird oxydirt und dasselbe geschieht auch mit den Theilen des Körpers, die ergänzt werden. Indem der Kohlenstoff dieser Verbindungen als Kohlensäure ausgeathmet und der Stickstoff in Ammoniak verwandelt wird, oxydirt sich der Phosphor zu Phosphorsäure und die mit den Radicalen verbundenen Metalle zu Oxyden. Aus Vorstehendem folgt, dass das Blut, als Stoff, aus welchem die übrigen Theile des Körpers ergänzt werden, zwar schon vollständig oxydirte Salze enthalten kann, aber noch viel von jenen Verbindungen der hypothetischen Radicale mit Metallen enthalten muss. Etwas Aehnliches muss bei dem Fleisch stattfinden, dessen Zusammensetzung den Bestandtheilen des Blutes zwar ähnlich ist, da es sich aber aus dem Blute bildet, wohl mehr oxydirte unorganische Salze enthalten muss, als das Blut. Bei länger fortdauernder Oxydation müssen endlich die durch den eingeathmeten Sauerstoff völlig oxydirten unorganischen Substanzen, da sie im Körper keine Anwendung finden, aus demselben entfernt werden. So sehen wir in der That, dass die Excremente die unorganischen Bestandtheile in einem vollkommen oxydirten Zustande enthalten und ganz *teleoxydische Körper* sind. Dasselbe ist auch bei den Knochen der Fall. Indem die unorganischen Substanzen aus den animalischen Körpern als Dünger den Pflanzen zugeführt werden, beginnt der Kreislauf, in welchem dieselben zuerst desoxydirt und dann wieder oxydirt werden, von Neuem.

Ueber den Gang der Untersuchung der unorganischen Bestandtheile in den organischen Körpern.

Nachdem die vegetabilischen Substanzen so viel wie möglich von allen fremden Beimischungen gereinigt, die festen mineralischen Körper einer gelinden Temperatur ausgesetzt worden sind, um dieselben von der grössten Menge des Wassers zu befreien, und die thierischen Flüssigkeiten bei gelinder Temperatur zur Trockne abgedampft worden sind, bringt man die Substanzen

in Chamotte- oder in hessische Tiegel, deren Deckel mit einem kleinen, in der Mitte eingebohrten Loch versehen ist; die Fugen zwischen Tiegel und Deckel werden sorgfältig mit Lehm lutirt und der Tiegel dann längere Zeit an einen heissen Ort gestellt um wo möglich alle Feuchtigkeit auszutreiben. Der Tiegel wird in einem Windofen mässig stark erhitzt und die durch das Loch entweichenden Gasarten werden angezündet. Wenn keine Gasarten sich mehr entwickeln, wird das Loch mit einem Kreidestöpsel verschlossen, der Tiegel bis zum schwachen Rothglühen erhitzt und dann bei völligem Ausschluss der Luft erkalten gelassen.

Die Untersuchung der verkohlten Masse zerfällt in drei Theile.

I. Die erhaltene Kohle wird fein gerieben und in einer Platinschale längere Zeit mit Wasser ausgekocht, filtrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Beim Kochen der verkohlten organischen Substanzen hat der Verfasser nie Ammoniakentwickelung bemerken können. Beim Verkohlen haben sich also nicht alkalische Cyanmetalle oder cyansaure Alkalien gebildet. Stets enthielt der Auszug Chlormetalle. War die Substanz nicht vollständig verkohlt, so kommt es vor, dass der Auszug bräunlich gefärbt ist; gewöhnlich entfärbt sich die Flüssigkeit beim Concentriren und setzt die Kohle in wollenartigen Flocken ab. Sind in dem wässrigen Auszuge kohlensaure Alkalien in nicht unbedeutender Menge enthalten, so ist durch die Einwirkung der Kohle auf das kohlensaure Alkali freies Alkali unter Bildung von Kohlenoxyd entstanden. Die Zersetzung der kohlensauren Alkalien findet besonders dann statt, wenn die organische Substanz viel Kohlenwasserstoff im maximo bei ihrer Verkohlung entwickelt wie es bei fettes Oel enthaltenden Samen der Fall ist. Es ist deshalb zweckmässig, durch den wässrigen Auszug vor dem Abdampfen Kohlensäuregas streichen zu lassen.

Der wässrige Auszug wird darauf in einer Platinschale bis zur Trockniss verdampft. Bei starker Concentration der Flüssigkeit scheidet sich gewöhnlich etwas aufgelöste phosphorsaure Kalkerde wieder aus. Es ist am besten, dieselbe nicht abzuscheiden, sondern die ganze Flüssigkeit zur Trockniss zu bringen, und die phosphorsaure Kalkerde erst im Verlaufe der Analyse abzuscheiden. Der

Rückstand wird erhitzt, bis sein Gewicht beständig bleibt; bei zu starkem Erhitzen findet eine Zersetzung der kohlensauren Salze statt, indem bei Gegenwart von Kieselsäure und von phosphorsauren Salzen Kohlensäure ausgetrieben wird. Der zur Trockniss gebrachte wässrige Auszug wird auf folgende Weise untersucht. Zuerst wird in einem dazu geeigneten Apparate die Menge der Kohlensäure durch Salpetersäure bestimmt. Hat sich hierbei Kieselsäure ausgeschieden, so wird dieselbe abfiltrirt. Aus dem Filtrat wird durch salpetersaures Silber das Chlor ausgefällt, in der vom Chlorsilber getrennten Flüssigkeit das überschüssige Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure entfernt, und sie darauf in einer Porcellanschale zur Trockne verdampft. Der mit Salzsäure befeuchtete Rückstand wird mit Wasser behandelt und die vielleicht ungelöst zurückbleibende Kieselsäure mit der früher ausgeschiedenen vereinigt. Die von der Kieselerde abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Ammoniak versetzt, wodurch sich die phosphorsaure Kalkerde ausscheidet. Ihr Gewicht von dem des Rückstandes abgezogen, giebt das wahre Gewicht des wässrigen Auszuges. Die Flüssigkeit wird darauf mit Oxalsäure versetzt, um den möglicherweise verhandenen Kalk zu fällen, gewöhnlich aber entsteht kein Niederschlag. Zu der filtrirten Flüssigkeit wird Chlorbaryum gesetzt; aus dem aus oxalsaurer, phosphorsaurer und schwefelsaurer Baryterde bestehenden Niederschlage wird die oxalsaure Baryterde durch Auswaschen mit Wasser, und die phosphorsaure durch Behandeln mit Salzsäure entfernt. Man erhält dadurch die Menge der Schwefelsäure. Aus der salzsauren Lösung der Baryterde wird letztere durch Schwefelsäure entfernt und aus dem mit Ammoniak und Salmiak versetzten Filtrat die Phosphorsäure durch schwefelsaure Talkerde gefällt. — Die von den Barytniederschlägen abfiltrirte Flüssigkeit befreit man vom überschüssigen Baryt durch kohlensaures Ammoniak. Die vom kohlensauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wird vorsichtig abgedampft und der Rückstand bis zur Vertreibung aller Ammoniaksalze geglüht. Die geglühte Masse besteht aus alkalischen Chlormetallen, die auf die bekannte Weise getrennt werden.

II. Die mit Wasser erschöpfte verkohlte Masse wird mit Salzsäure längere Zeit ausgekocht; man filtrirt und wäscht mit heissem salzsäurehaltigem Wasser so lange aus, bis ein Tropfen,

auf dem Platinblech verdampft, keinen Rückstand mehr hinterlässt. Die filtrirte Flüssigkeit wird in einer Platinschale beinahe bis zur Trockne verdampft, da wegen der leichten Zersetzbarkeit des Chlormagnesiums und des Eisenchlorids das Gewicht des Rückstandes nicht bestimmt werden kann. Der Verfasser war über die Gegenwart der Alkalien in dem chlorwasserstoffsauren Auszug sehr erstaunt; spätere Untersuchungen zeigten aber, dass beim Erhitzen von pyrophosphorsauren Erden mit einer nicht zu grossen Menge von kohlensauren Alkalien merkwürdige, in Wasser unlösliche Doppelsalze gebildet werden, die meistentheils der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde analog zusammengesetzt sind; anstatt des Ammoniaks enthalten sie ein feuerbeständiges Alkali. Die Bildung dieser Doppelsalze ist wohl die Ursache, dass bei manchen Untersuchungen die Quantitäten der Alkalien unrichtig und zu gering angegeben worden sind.

Die ziemlich eingedampfte Masse wird mit Salzsäure befeuchtet und dann mit Wasser behandelt. Häufig bleibt hierbei Kieselsäure ungelöst zurück, die abfiltrirt und ihrem Gewicht nach bestimmt wird. Die Flüssigkeit wird darauf mit Ammoniak übersättigt, der Niederschlag enthält die Verbindungen der Phosphorsäure mit Kalkerde, Talkerde und Eisenoxyd. Die kleine Menge der nicht mit gefällten Talkerde, weil noch nicht alle b Phosphorsäure in c Phosphorsäure übergegangen war, kommt hier nicht in Betracht, da sie im ferneren Laufe der Analyse bestimmt wird. — Die phosphorsauren Salze werden in Salpetersäure gelöst und zur Trennung der Phosphorsäure von den Basen mit Quecksilber behandelt. Die eingetrocknete Masse wird mit Wasser behandelt, und aus der Lösung die Quecksilbersalze durch Chlorammonium und Ammoniak entfernt, worauf die Kalkerde mit oxalsaurem Alkali und die Talkerde durch phosphorsaures Natron gefällt wird. Etwa vorhandenes Eisenoxyd wird nach den bekannten Methoden getrennt. Der unlösliche phosphorsäurehaltige Rückstand wird mit kohlensaurem Natron geschmolzen und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt. Ungelöst bleibendes Eisenoxyd wird abfiltrirt, in Salzsäure gelöst und durch Ammoniak gefällt. Die vom Eisenoxyd befreite Flüssigkeit, welche phosphorsaures Natron enthielt, wird mit Salzsäure und darauf mit Ammoniak übersättigt und die Phosphorsäure durch schwefelsaure Talkerde gefällt. Die von

den Erden abfiltrirte Flüssigkeit enthält nur noch Alkalien und Phosphorsäure, wie bei den Samen und animalischen Substanzen, oder sie enthält nur Kalkerde und Talkerde. Im ersteren Falle wird die Flüssigkeit mit Chlorbaryum versetzt, wodurch phosphorsaure, und wenn Schwefelsäure vorhanden ist, auch schwefelsaure Baryterde gefällt wird. Die phosphorsaure Baryterde wird in Salzsäure gelöst, aus der Lösung die Baryterde durch Schwefelsäure entfernt und dann die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde gefällt. Die von der phosphorsauren Baryterde abfiltrirte Flüssigkeit enthält die Alkalien, die von dem überschüssigen Baryt auf bekannte Weise getrennt werden.

Bei Abwesenheit von Schwefelsäure kann II bedeutend abgekürzt werden. Man dampft den salpetersauren Auszug vorsichtig ab, trennt die vielleicht ausgeschiedene Kieselerde und setzt zu der filtrirten Lösung Quecksilber und Salpetersäure. Man verdampft bei einem Ueberschuss von Quecksilber auf die bekannte Weise bis zur Trockne und trennt die Basen durch Wasser von der Phosphorsäure.

III. Der dritte Theil der Untersuchung umfasst die Bestimmung der unorganischen Bestandtheile, die in der durch Wasser und Salzsäure erschöpften verkohlten Masse enthalten sind, oder vielmehr erst durch Oxydation gebildet werden. Nach vielen Versuchen, bei welchen die ausgelaugte verkohlte Masse im Sauerstoffstrome verbrannt wurde, glückte es endlich, eine Methode der Verbrennung aufzufinden, bei welcher kein Verlust stattfindet. Die mit Wasser und Salzsäure erschöpfte Kohle wird getrocknet und dann mit einer concentrirten Lösung von Platinchlorid befeuchtet. Die feuchte Masse wird erst gelinde erhitzt, damit die Feuchtigkeit entwickelt wird, dann aber stärker erhitzt, so dass sie anfängt zu glühen. Es findet unter Chlorentwickelung eine sehr langsame Verbrennung der Kohle statt, die durch fleissiges Umrühren der Masse mit einem Platindrath befördert wird. Je concentrirter die Platinlösung ist, um so leichter findet auch die Verbrennung statt. Zeigt die Masse bei fortwährendem Erhitzen kein Erglimmen mehr und sieht sie noch schwarz aus, so muss das Befeuchten mit Platinlösung wiederholt werden. Da man alles angewendete Platin wiedergewinnt, so ist die Methode mit keinem pecuniären Verlust verknüpft. Der erhaltene Rück-

stand ist von rein aschgrauer Farbe. Ehe man denselben mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, muss man ihn im Porcellantiegel in einem Strome von Wasserstoffgas glühen, damit die entstandenen Doppelverbindungen der alkalischen Chlormetalle mit dem Platinchlorid vollständig zersetzt werden. Die mit Wasserstoffgas behandelte Masse wird in einem Kolben längere Zeit mit Salzsäure digerirt, der Rückstand abfiltrirt und mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Die erhaltene Lösung, welche gewöhnlich dieselben Bestandtheile hat, wie der salzsaure Auszug der verkohlten Masse, wird auch auf ähnliche Weise analysirt. Das ungelöst gebliebene Platin, das noch den Sand und die Kieselsäure der organischen Substanzen enthält, wird entweder behandelt, indem man das Platin mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron behandelt, wodurch die Kieselsäure aufgelöst wird und Sand und Platin zurückbleiben, die man darauf von einander durch Königswasser trennt, oder man behandelt das unreine Platin sogleich mit Königswasser, wobei Sand und Kieselsäure ungelöst bleiben, die man durch Kochen mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron von einander scheidet. Zur Trennung der Kieselerde vom Sande darf man sich nicht der Kalilauge bedienen, sondern muss kohlensaures Natron anwenden, denn der Sand ist in den meisten Fällen nicht reiner Sand, sondern gewöhnlich ein Gemenge von Sand und Thon. Dieser Thon wird leicht durch Kalilösung zersetzt; es löst sich Thonerde auf und der Kieselsäuregehalt der Substanz wird durch die aus dem Thon aufgelöste Kieselsäure ungenau.

Analytische Belege.

I. Untersuchung der unorganischen Bestandtheile der Erbsen und des Erbsenstrohs.

Angewandte Menge der Erbsen = 300 Grm., des Strohs = 100 Grm.

Wässriger Auszug; zur Trockne verdampft bei den Erbsen = 1,140 Grm. bei dem Erbsenstroh = 1,410 Grm.

In 100 Theilen:

	Erbsen.	Erbsenstroh.
Chlorkalium	47,54	7,14
Chlornatrium	8,16	6,65
Kali	30,26	57,10
Kalkerde	—	0,70
Phosphorsäure	4,47	—
Schwefelsäure	0,79	2,12
Kohlensäure	8,33	23,12
Kieselsäure	—	1,48
	99,55	98,31.

Zu Salzen gruppirt:

	Erbsen.
KCl	47,54
NaCl	8,16
$\dot{K}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	13,32
$\dot{K}\,\dddot{S}$	1,72
$\dot{K}\,\ddot{C}$	26,16
$\dot{K}\,\dot{H}$	3,13
	100,03.

	Erbsenstroh.
KCl	7,14
NaCl	6,65
$\dot{K}\,\dddot{S}$	2,46
$\dot{K}\,\ddot{C}$	72,62
$\dot{K}\,\dddot{Si}$	4,49
$\dot{K}\,\dot{H}$	3,88
$\dot{Ca}\dddot{S}$	1,69
	95,83.

Salzsaurer Auszug; die Gewichtssumme der Bestandtheile gab bei den Erbsen 1,058 Grm.
beim Stroh 3,458 Grm.
In 100 Theilen:

	Erbsen.	Erbsenstroh.
Kali	54,63	—
Natron	7,56	—
Kohlensaure Kalkerde	—	60,19
Kohlensaure Magnesia	—	5,26
Kalkerde	8,22	6,92
Magnesia	6,52	5,69
Eisenoxyd	1,33	1,13
Phosphorsäure	20,79	18,29
Kieselsäure	0,95	2,52
	100,00	100,00.

Rückständige Kohle. Die Menge der nach dem Verbrennen zurückbleibenden Asche betrug bei den Erbsen 2,726 Grm.; bei dem Stroh 0,375 Grm.

In 100 Theilen:

	Erbsen.	Erbsenstroh.
Kali	24,14	—
Kalkerde	5,25	1,87
Magnesia	11,22	14,66
Eisenoxyd	0,85	7,73
Phosphorsäure	58,03	20,80
Kieselsäure	0,51	54,94
	100,00	100,00.

Die unorganischen Bestandtheile in den Erbsen zusammengenommen betragen 1,64 p. C. Durch Zusammenstellen der gefundenen Bestandtheile aus den drei Theilen der Analyse erhält man in 100 Theilen:

		Sauerstoffgehalt.	
Chlorkalium	11,02		
Chlornatrium	1,89		
Kali	32,15	5,44	
Natron	1,62	0,41	
Kalkerde	4,67	1,31	10,33
Magnesia	7,62	2,94	
Eisenoxyd	0,76	0,23	
Phosphorsäure	37,67	21,10	
Schwefelsäure	0,18	0,10	
Kohlensäure	1,94	1,39	22,84
Kieselsäure	0,48	0,25	
	100,00.		

Das Erbsenstroh hat an unorganischen Bestandtheilen gegeben 5,25 p. C.

Die in den drei Theilen der Analyse gefundenen Bestandtheile gaben:

		Sauerstoffgehalt.	
Chlorkalium	1,96		
Chlornatrium	1,83		
Kali	15,68	2,65	
Kalkerde	27,14	7,62	23,18
Magnesia	6,50	2,51	
Eisenoxyd	1,30	0,40	
Phosphorsäure	13,52	7,57	
Schwefelsäure	0,57	0,34	16,37
Kohlensäure	25,52	18,46	
Kieselsäure	5,98		
	100,00.		

Untersuchung der unorganischen Bestandtheile des Raps und des Rapsstrohs.

Die zur Analyse angewendete Menge des Rapssamens betrug 250 Grm.; die des Strohes 100 Grm.

Wässriger Auszug; zur Trockne verdampft: beim Samen 0,576 Grm.; beim Stroh 1,556 Grm.

In 100 Theilen:

	Rapssamen.	Stroh.
Chlorkalium	1,39	3,82
Chlornatrium	—	9,71
Kali	67,88	58,91
Kalkerde	—	0,32
Phosphorsäure	12,84	—
Schwefelsäure	2,08	1,86
Kohlensäure	11,11	25,32
Kieselsäure	1,21	1,47
	96,51	100,41.

Zu Salzen berechnet:

	Rapssamen.
KCl	1,32
$\dot{K}_2\ddot{P}$	38,19
$\dot{K}\dddot{S}$	4,51
$\dot{K}\ddot{C}$	34,89
$\dot{K}_2\dddot{Si}$	4,86
$\dot{K}\dot{H}$	15,10
	98,87.

Berechnet man das Kali als kohlensaures, so ist das Gewicht des zur Trockne verdampften Auszugs = 0,590 und die Zusammensetzung in 100 Theilen:

KCl	1,35
$\dot{K}_2\ddot{P}$	37,29
$\dot{K}\dddot{S}$	4,41
$\dot{K}\ddot{C}$	52,20
$\dot{K}_2\dddot{Si}$	4,75
	100,00.

Die Bestandtheile des wässrigen Auszuges des verkohlten Strohes gaben in 100 Theilen:

KCl	3,82
NaCl	9,71
$\dot{K}\dddot{S}$	3,06
$\dot{K}\ddot{C}$	79,53
$\dot{K}_2\dddot{Si}$	4,46
$\dot{Ca}\dddot{Si}$	0,77
	101,35.

Salzsaurer Auszug. Die Gewichtssumme der gefundenen Bestandtheile gab

beim Samen 2,210 Grm.
beim Stroh 1,805 Grm.

In 100 Theilen:

	Samen.	Stroh.
Kali	30,45	—
Natron	4,48	—
Kohlensaure Kalkerde	—	63,38
Kohlensaure Magnesia	—	20,46
Kalkerde	8,06	4,45
Magnesia	14,34	0,46
Eisenoxyd	1,36	2,13
Phosphorsäure	40,63	5,93
Schwefelsäure	0,32	—
Kieselsäure	0,36	3,19
	100,00	100,00.

Rückständige Kohle. Die Menge der Asche betrug
beim Samen 3,409 Grm.
beim Stroh 0,570 Grm.

In 100 Theilen:

	Samen.	Stroh.
Kali	21,50	—
Natron	0,29	—
Kalkerde	15,19	27,53
Magnesia	14,08	13,51
Eisenoxyd	0,46	4,20
Phosphorsäure	45,79	9,29
Schwefelsäure	1,87	—
Kieselsäure	0,82	45,47
	100,00	100,00.

Die unorganischen Bestandtheile im Rapssamen betrugen 2,48 p. C.

Stellt man die gefundenen Bestandtheile aus den drei Theilen der Analyse zusammen, so erhält man in 100 Theilen

		Sauerstoffgehalt.	
Chlorkalium	0,13	—	
Kali	28,94	4,90	12,86
Natron	1,75	0,44	
Kalkerde	11,19	2,33	
Magnesia	12,84	4,97	
Eisenoxyd	0,74	0,22	
Phosphorsäure	40,79	22,85	25,15
Schwefelsäure	1,34	0,80	
Kohlensäure	1,58	1,14	
Kieselsäure	0,70	0,36	
	100,00.		

Die unorganischen Bestandtheile im Rapsstroh betrugen 3,93 p. C., in 100 Theilen

		Sauerstoffgehalt.	
Chlorkalium	1,48	—	
Chlornatrium	3,79	—	
Kali	23,02	3,90	13,29
Kalkerde	22,47	6,31	
Magnesia	6,72	2,60	
Eisenoxyd	1,57	0,48	
Phosphorsäure	4,07	2,28	27,10
Schwefelsäure	0,76	0,45	
Kohlensäure	27,51	19,90	
Kieselsäure	8,61	4,47	
	100,00.		

III. Ueber den Kieselerdegehalt der Equisetaceen.

	Kieselsäure.	Thonerde.	Kalkerde.	Unreines Manganoxydul.
Equisetum hiemale	97,52	1,7	0,69	—
Equisetum limosum	94,85	0,99	1,57	1,69
Equisetum arvense	95,43	2,556	1,64	—

Die Epidermis der Stolonen von *Calamus Rotang* zeigte nach der Reinigung mit Chlorwasserstoffsäure folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	99,20
Kalkerde	0,45
	99,65.

Die in der Gegend von Berlin vorkommende *Spongia lacustris* zeigte nach dem Verbrennen folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	94,66
Thonerde	1,77
Kalkerde	2,99
	99,42.

IV. Untersuchung der unorganischen Bestandtheile des Weizens und Weizenstrohs.

Die Menge der zur Analyse verwendeten Körner betrug 300 Grm., die des Strohs 100 Grm.

Wässriger Auszug. Das Gewicht des trocknen Rückstandes betrug

bei dem Weizen	1,413 Grm.
bei dem Weizenstroh	1,216 Grm.

In 100 Theilen:

	Weizen.	Weizenstroh.
Chlorkalium	—	48,09
Chlornatrium	27,05	2,84
Kali	33,64	2,17
Natron	6,37	—
Schwefelsäure	—	2,34
Phosphorsäure	31,72	—
Kieselsäure	—	44,58
	98,78	99,92.

Salzsaurer Auszug. Die Gewichtssumme der gefundenen Bestandtheile betrug

beim Weizen	1,687	Grm.
beim Weizenstroh	0,474	Grm

In 100 Theilen:

	Weizen.	Weizenstroh.
Kali	14,40	—
Natron	1,66	—
Kalkerde	4,33	46,83
Magnesia	22,35	10,56
Eisenoxyd	1,72	2,96
Phosphorsäure	54,77	33,54
Kieselsäure	0,77	6,11
	100,00	100,00.

Rückständige Kohle. Die Menge der Asche betrug:

	Grm.
beim Weizen	0,740
beim Weizenstroh	2,135.

In 100 Theilen:

	Weizen.	Weizenstroh.
Kali	22,70	—
Kalkerde	7,30	1,97
Magnesia	9,86	0,66
Eisenoxyd	1,76	1,13
Phosphorsäure	54,05	1,54
Kieselsäure	4,33	94,70
	100,00	100,00.

Von 300 Grammen des Weizens wurden erhalten:

	Grm.		p. C.
im wässrigen Auszuge des verkohlten Weizens	1,413	=	36,80
im salzsauren Auszuge	1,687	=	43,93
in der Asche der Kohle	0,740	=	19,27
	3,840	=	100,00.

Die unorganischen Bestandtheile im Weizen betragen 1,28 p. C.

Sämmtliche unorganische Bestandtheile im Weizen gaben in 100 Theilen:

		Sauerstoff.	
Chlornatrium	10,00	—	
Kali	23,18	3,83	9,30
Natron	3,09	0,76	
Kalkerde	3,33	0,83	
Magnesia	11,75	3,54	
Eisenoxyd	1,11	0,34	
Phosphorsäure	46,36	25,97	
Kieselsäure	1,18		
	100,00.		

Das Weizenstroh gab in 100 Grammen:

	Grm.		p. C.
im wässrigen Auszuge des verkohlten Weizenstrohes	1,216	=	31,79
im salzsauren Auszuge	0,474	=	13,39
in der Asche der Kohle	2,135	=	55,82
	3,825	=	100,00.

Sämmtliche unorganische Bestandtheile im Weizenstroh gaben in 100 Theilen:

		Sauerstoff.	
Chlorkalium	15,13	—	
Chlornatrium	0,89	—	
Kali	0,68	0,11	3,00 (Kali bis Eisenoxyd)
Kalkerde	6,93	1,94	
Magnesia	1,69	0,65	
Eisenoxyd	0,99	0,30	
Phosphorsäure	5,05	2,82	3,28 (Phosphorsäure und Schwefelsäure)
Schwefelsäure	0,74	0,44	
Kieselsäure	67,90		
	100,00.		

V. Untersuchung der unorganischen Bestandtheile des Ochsenblutes. Das Blut wurde ohne das Serum von dem Kuchen zu trennen auf die gewöhnliche Weise verkohlt.

Wässriger Auszug. In 100 Theilen:

Chlornatrium	59,31
Natron	14,67
Kali	11,91
Phosphorsäure	0,53
Schwefelsäure	0,36
Kohlensäure	13,01
	99,79.

Zu Salzen gruppirt:

NaCl	59,31
$\dot{K}\dddot{S}$	0,78
$\dot{K}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	1,58
$\dot{K}\ddot{C}$	15,31
$\dot{Na}\ddot{C}$	19,67
$\dot{Na}\dot{H}$	4,05
	100,70.

Salzsaurer Auszug. In 100 Theilen:

Natron	41,39
Kali	12,60
Kalkerde	6,95
Magnesia	4,10
Eisenoxyd	21,60
Phosphorsäure	13,36
	100,00.

Rückständige Kohle. Die Asche bestand in 100 Theilen aus:

Kali	7,94
Natron	47,22
Kalkerde	4,09
Magnesia	1,46
Eisenoxyd	16,69
Phosphorsäure	18,37
Schwefelsäure	0,61
Kieselsäure	3,62
	100,00.

Die Gewichtsmengen sämmtlicher unorganischer Bestandtheile des Blutes in 100 Theilen:

		Sauerstoff.	
Chlornatrium	36,16	—	
Natron	27,08	6,92	
Kali	10,66	1,80	
Kalkerde	1,77	0,49	10,58
Magnesia	0,73	0,28	
Eisenoxyd	6,84	1,09	
Phosphorsäure	7,21	4,03	
Schwefelsäure	0,42	0,25	
Kohlensäure	7,94	5,73	10,62
Kieselsäure	1,19	0,61	
	100,00.		

Das Blut ist eine meroxydische Substanz. Der teleoxydische Theil im Blut ist nur scheinbar grösser, als der anoxydische, da im ersteren eine so grosse Menge von alkalischen Chlormetallen enthalten ist, die wohl zu dem teleoxydischen Theile gerechnet werden können.

VI. *Untersuchung der unorganischen Bestandtheile des Pferdefleisches.*

Wässriger Auszug. Das Gewicht des zur Trockne verdampften wässrigen Auszugs betrug 3,090 Grm. In 100 Theilen:

Chlornatrium	3,43
Kali	48,19
Natron	5,18
Phosphorsäure	41,68
Schwefelsäure	0,71
	99,19.

Zu Salzen gruppirt:

NaCl	3,43
$\dot{K}_2\overset{.....}{P}$	83,27
$\dot{Na}_2\overset{.....}{P}$	11,10
$\dot{K}\dddot{S}$	1,52
	99,32.

Salzsaurer Auszug. Die Gewichtssumme der gefundenen Bestandtheile betrug 1,262 Grm.

In 100 Theilen:

Kali	26,47
Natron	4,36
Kalkerde	6,02
Magnesia	12,20
Eisenoxyd	3,96
Phosphorsäure	46,99
	100,00.

Zu Salzen gruppirt:

$\dot{Ca}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	13,64
$\dot{Mg}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	33,27
$\overset{\cdot\cdot\cdot}{\overline{Fe}}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	1,22
$\dot{K}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	30,14
$\dot{K}$	9,28
$\dot{Na}$	4,45
	100,00.

Rückständige Kohle. Die Menge der Asche derselben betrug 2,866 Grm.

In 100 Theilen:

Kali	36,64
Natron	4,71
Kalkerde	1,88
Magnesia	4,36
Eisenoxyd	0,76
Phosphorsäure	51,65
	100,00.

Die Gewichtsmengen der unorganischen Bestandtheile des Pferdefleisches sind folgende:

	Grm.		p. C.
im wässrigen Auszuge des verkohlten Fleisches	3,090	=	42,81
im salzsauren Auszuge	1,262	=	17,48
in der Asche der Kohle	2,866	=	39,71
	7,218	=	100,00.

Die Gewichtsmengen sämmtlicher unorganischer Bestandtheile in 100 Theilen:

		Sauerstoff.	
Chlornatrium	1,47	—	
Kali	39,95	6,77	10,31
Natron	4,86	1,24	
Kalkerde	1,80	0,50	
Magnesia	3,88	1,50	
Eisenoxyd	1,00	0,30	
Phosphorsäure	46,74	26,19	26,36
Schwefelsäure	0,30	0,17	
	100,00.		

VII. Untersuchung der unorganichen Bestandtheile in den festen und flüssigen Excrementen des Menschen. Die Menge derselben, bei 100° getrocknet, betrug 104,10 Grm.; sie wurden auf die gewöhnliche Art verkohlt.

Wässriger Auszug. Der trockne Rückstand betrug 1,933 Grm.
In 100 Theilen:

Chlornatrium	3,15
Chlorkalium	0,37
Kali	27,81
Kalihydrat	54,18
Phosphorsäure	6,75
Schwefelsäure	1,57
Kieselsäure	0,52
Kohlensäure	5,65
	100,00.

Zu Salzen gruppirt:

NaCl	3,15
KCl	0,37
$\dot{K}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	20,13
$\dot{K}\dddot{S}$	3,41
$\dot{K}\dddot{Si}$	1,05
$\dot{K}\ddot{C}$	17,71
$\dot{K}\dot{H}$	54,18
	100,00.

Salzsaurer Auszug. Die Gewichtssumme der gefundenen Bestandtheile betrug 6,493 Grm.

In 100 Theilen:

Kali	10,22
Natron	1,06
Kalkerde	31,32
Magnesia	13,98
Phosphorsäure	41,69
Schwefelsäure	0,18
Kieselsäure	0,23
Eisenoxyd	1,32
	100,00.

Zu Salzen gruppirt:

$\dot{C}a_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	56,98
$\dot{K}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	15,38
$\dot{N}a_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	1,87
$\dot{M}g_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	18,30
$\dot{C}a\dddot{S}$	0,31
$\dot{C}a\dddot{Si}$	0,36
$\dot{M}g$	5,48
$\dddot{\overline{F}}e$	1,32
	100,00.

Rückständige Kohle. Die Asche derselben betrug 1,996 Grm.

In 100 Theilen:

Kali	4,83
Natron	0,42
Kalkerde	9,66
Magnesia	10,24
Eisenoxyd	6,61
Phosphorsäure	19,61
Schwefelsäure	3,77
Kieselsäure	6,25
Sand	38,61
	100,00.

Zu Salzen berechnet:

$\dot{K}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	7,25
$\dot{Na}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	0,77
$\dot{Ca}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	12,78
$\dot{Mg}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	20,66
$\dot{Ca}\dddot{S}$	6,45
$\dot{Mg}$	0,62
$\dddot{\overline{Fe}}$	6,61
$\dddot{Si}$	6,25
Sand	38,61
	100,00.

Die Menge aller unorganischen Bestandtheile in den Excrementen berechnet giebt in 100 Theilen:

Chlorkalium	0,07
Chlornatrium	0,58
Kali	12,44
Kalihydrat	10,05
Natron	0,75
Kalkerde	21,36
Magnesia	10,67
Eisenoxyd	2,09
Phosphorsäure	30,98
Schwefelsäure	1,13
Kieselsäure	1,44
Kohlensäure	1,05
Sand	7,39
	100,00.

Vereinigt man die Basen mit den Säuren, so ist die Zusammenstellung folgende:

KCl	0,07
NaCl	0,58
$\dot{K}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	14,70
$\dot{N}a_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	1,32
$\dot{C}a_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	37,95
$\dot{M}g_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	15,36
$\dot{K}\dddot{S}$	0,63
$\dot{K}\dddot{Si}$	0,20
$\dot{C}a\dddot{S}$	1,43
$\dot{C}a\dddot{Si}$	0,23
$\dot{K}\ddot{C}$	3,28
$\dot{K}\dot{H}$	10,05
$\dddot{\bar{F}e}\dddot{Si}$ (?)	3,28
$\dot{M}g$	3,53
Sand	7,39
	100,00.

Untersuchung des Harnes. Die Masse des bei 100° abgedampften Harnes wurde auf die gewöhnliche Weise verkohlt.

Wässriger Auszug. Der trockne Rückstand von dem wässrigen Auszug des verkohlten Harnes, der während vier Tagen entleert worden war, betrug 54,148 Grm.

In 100 Theilen:

Chlornatrium	62,78
Chlorkalium	9,89
Kali	15,40
Magnesia	0,32
Phosphorsäure	8,92
Schwefelsäure	2,69
	100,00

oder aus:

NaCl	62,78
KCl	9,89
$\dot{K}\dddot{S}$	5,87
$\dot{K}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	16,12
$\dot{K}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	4,55
$\dot{M}g_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	0,42
$\dot{M}g_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	0,37
	100,00.

Salzsaurer Auszug. Derselbe betrug 5,085 Grm.

In 100 Theilen:

Natron	19,22
Kali	2,96
Kalkerde	17,66
Talkerde	13,65
Phosphorsäure	41,51
Schwefelsäure	1,86
Kieselsäure	2,76
Eisenoxyd	0,38
	100,00

oder aus:

$\dot{\mathrm{Na}}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$	33,83
$\dot{\mathrm{K}}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$	4,45
$\dot{\mathrm{Ca}}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$	29,99
$\dot{\mathrm{Mg}}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$	21,98
$\dot{\mathrm{Ca}}\overset{\cdots}{\mathrm{S}}$	3,18
$\dot{\mathrm{Mg}}\overset{\cdots}{\mathrm{Si}}$	6,19
$\overset{\cdots}{\bar{\mathrm{F}}\mathrm{e}}$	0,38
	100,00.

Die rückständige Kohle hinterliess nur eine sehr geringe Menge Asche (0,352 Grm.) von der der grösste Theil Kieselsäure, das übrige fast nur phosphorsaure Talkerde war. Sind nun alle unorganischen Bestandtheile im Harne in völlig oxydirtem Zustande enthalten, so ist der Harn eine vollkommen teleoxydische Substanz. Stellt man die Resultate der verschiedenen Untersuchungen zusammen, so erhält man folgende Mengen der unorganischen Bestandtheile in der verkohlten Masse des abgedampften Harnes:

NaCl	57,03
KCl	8,99
$\dot{\mathrm{Na}}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$	2,90
$\dot{\mathrm{K}}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$	4,53
$\dot{\mathrm{K}}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$	4,65
$\dot{\mathrm{Ca}}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$	2,57
$\dot{\mathrm{Mg}}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$	2,57
$\dot{\mathrm{Mg}}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$	0,37
$\dot{\mathrm{K}}\overset{\cdots}{\mathrm{S}}$	5,33
$\dot{\mathrm{Ca}}\overset{\cdots}{\mathrm{S}}$	0,27
$\dot{\mathrm{Mg}}$, $\overset{\cdots}{\bar{\mathrm{F}}\mathrm{e}}$ u. $\overset{\cdots}{\mathrm{Si}}$	0,79
	100,00.

Wenn man die unorganischen Bestandtheile in den festen und flüssigen Excrementen, die während der Dauer eines Tages entleert werden, vergleicht, so erhält man folgende Resultate:

	Harn. Grm.	Faeces. Grm.
Chlornatrium	8,9243	0,0167
Chlorkalium	0,7511	—
Natron	—	0,0185
Kali	2,4823	0,5455
Kalkerde	0,2245	0,5566
Magnesia	0,2415	0,2781
Eisenoxyd	0,0048	0,0544
Phosphorsäure	1,7598	0,8072
Schwefelsäure	0,3864	0,0293
Kieselsäure	0,0691	0,0375
	14,8438	2,3438.

In den festen Excrementen sind enthalten:

	Grm.		p. C.
im wässrigen Auszuge der verkohlten Excremente	1,933	=	18,55
im salzsauren Auszuge	6,493	=	62,30
in der Asche der Kohle	1,996	=	19,15
	10,422	=	100,00.

In den flüssigen Excrementen sind enthalten:

	Grm.		p. C.
im wässrigen Auszuge des verkohlten Harns	54,148	=	90,87
im salzsauren Auszuge	5,085	=	8,54
in der Asche der Kohle	0,352	=	0,59
	59,585	=	100,00.

VIII. Untersuchung der unorganischen Bestandtheile in der Galle. Das Gewicht des Inhaltes einer Gallenblase (des Ochsen) wechselte von 189—738 Grm. Zur Untersuchung wurde der Inhalt von vier Gallenblasen, an Gewicht 2080 Grm. angewendet.

Wässriger Auszug der verkohlten Masse. Zur Trockne verdampft, betrug der Rückstand 16,0182 Grm.

In 100 Theilen aus:

Chlornatrium	28,77
Kali	4,51
Natron	35,79
Phosphorsäure	8,55
Schwefelsäure	4,81
Kohlensäure	11,70
Kieselsäure	0,26
	94,39

oder aus:

NaCl	28,77
$\dot{N}a_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	14,51
$\dot{K}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	6,78
$\dot{N}a\dddot{S}$	8,55
$\dot{N}a\ddot{C}$	28,27
$\dot{N}a\dot{H}$	9,34
$\dddot{Si}$	0,26
	96,48.

Salzsaurer Auszug. Die Gewichtssumme der gefundenen Bestandtheile betrug 0,869 Grm. In 100 Theilen:

Kali	3,70
Natron	11,50
Kalkerde	27,00
Magnesia	7,41
Eisenoxyd	4,21
Manganoxyd-Oxydul	2,11
Phosphorsäure	41,63
Kieselsäure	2,41
	99,97

oder aus:

$\dot{K}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	5,56
$\dot{Na}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	20,25
$\dot{Ca}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	49,81
$\dot{Mg}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	14,71
$\dot{Mg}$	0,69
$\overset{\cdot\cdot\cdot}{\overline{Fe}}$	4,20
Mn_3O_4	2,11
$\dddot{Si}$	2,41
	100,00.

Rückständige Kohle. Die Asche betrug nur 0,744 Grm.; sie bestand in 100 Theilen aus:

Kali	6,71
Natron	40,49
Kalkerde	2,45
Magnesia	4,01
Eisenoxyd	0,80
Phosphorsäure	3,89
Schwefelsäure	41,63
	99,98.

Demnach waren enthalten:

	Grm.		p. C.
im wässrigen Auszuge der verkohlten Ochsengalle	16,018	=	90,85
im salzsauren Auszuge	0,869	=	4,93
in der Asche der Kohle	0,744	=	4,22
	17,631	=	100,00.

Die Gewichtsmengen sämmtlicher unorganischer Bestandtheile in der Ochsengalle sind folgende:

		Sauerstoff.	
Chlorkalium	27,70	—	
Kali	4,80	0,81	10,90
Natron	36,73	9,39	
Kalkerde	1,43	0,40	
Magnesia	0,53	0,20	
Eisenoxyd	0,23	0,07	
Manganoxyd-Oxydul	0,12	0,03	
Phosphorsäure	10,45	5,85	17,99
Schwefelsäure	6,39	3,82	
Kohlensäure	11,26	8,14	
Kieselsäure	0,36	0,18	
	100,00.		

IX. Untersuchung der unorganischen Bestandtheile der Kuhmilch. Die Milch wurde, ohne vorher abgerahmt zu werden, bei gelinder Temperatur verdampft und die trockne Masse verkohlt. Der dritte Theil der verkohlten Masse von 15 Quart Milch wurde zur Untersuchung angewendet.

Wässriger Auszug. Die erhaltene Flüssigkeit gab einen Rückstand von 7,125 Grm.

In 100 Theilen:

Chlorkalium	41,42
Chlornatrium	13,85
Kali	29,66
Phosphorsäure	7,25
Schwefelsäure	0,17
Kohlensäure	7,27
	99,62.

Zu Salzen gruppirt:

KCl	41,42
NaCl	13,85
$\dot{K}_3\overset{:\cdot:}{P}$	21,60
$\dot{K}\dddot{S}$	0,36
$\dot{K}\ddot{C}$	22,83
	100,06.

Salzsaurer Auszug. In 100 Theilen:

Kali	6,29
Natron	12,19
Kalkerde	36,70
Magnesia	3,26
Eisenoxyd	0,30
Phosphorsäure	41,26
	100,00.

Rückständige Kohle. Die Summe der gefundenen Bestandtheile betrug 7,109 Grm. In 100 Theilen:

Kali	33,13
Natron	9,01
Kalkerde	16,58
Magnesia	3,40
Eisenoxyd	1,10
Phosphorsäure	36,60
Kieselsäure	0,18
	100,00.

Die Resultate der Untersuchung der Milch waren daher folgende; es wurden erhalten:

	Grm.		p. C.
im wässrigen Auszuge	7,125	=	34,17
im salzsauren Auszuge	6,621	=	31,75
in der Asche der Kohle	7,109	=	34,08
	20,856	=	100,00.

Sämmtliche gefundene Bestandtheile zusammengestellt geben folgendes Resultat:

		Sauerstoff.	
Chlorkalium	14,18	—	
Chlornatrium	4,74	—	
Kali	23,46	3,97	11,51
Natron	6,96	1,78	
Kalkerde	17,34	4,87	
Magnesia	2,20	0,85	
Eisenoxyd	0,47	0,14	
Phosphorsäure	28,04	15,71	17,51
Schwefelsäure	0,05	0,02	
Kohlensäure	2,50	1,80	
Kieselsäure	0,06	0,03	
	100,00.		

Die Milch ist also eine meroxydische Substanz.

X. Untersuchung der unorganischen Bestandtheile im Eiweiss und im Eigelb der Hühnereier. Diese Untersuchung war eine der ersten, die nach der Rose'schen Methode vorgenommen wurde. Sie verdient deshalb weniger Vertrauen, obgleich der Analytiker, Herr Poleck bei der Analyse grosse Sorgfalt verwendete. Wir führen deshalb hier nur die Endresultate an.

Eiweiss. In 100 Theilen:

Chlorkalium	25,67
Chlornatrium	8,57
Kali	5,43
Natron	12,49
Kalkerde	6,25
Magnesia	7,03
Eisenoxyd	2,09
Phosphorsäure	15,28
Schwefelsäure	0,84
Kohlensäure	9,01
Kieselsäure	7,05
	99,71.

Nach dieser Untersuchung gehört das Eiweiss zu den fast teleoxydischen Körpern.

Eigelb. In 100 Theilen:

Kali	5,94
Natron	4,82
Kalkerde	15,79
Magnesia	2,36
Eisenoxyd	1,85
Kieselsäure	0,92
Phosphorsäure	68,26
	99,94.

XI. Untersuchung der unorganischen Bestandtheile in der Hefe (von Berliner Weissbier).

Wässriger Auszug. Zur Trockne abgedampft 2,4155 Grm.; er zeigte sich zusammengesetzt aus:

Chlornatrium	0,69
Kali	45,79
Natron	0,29
Phosphorsäure	52,22
	98,99

oder aus:

NaCl	0,69
$\dot{K}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	40,18
$\dot{K}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	57,55
$\dot{Na}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	0,52
	98,94.

Salzsaurer Auszug. Die Gesammtmenge der gefundenen Bestandtheile betrug 3,444 Grm.

In 100 Theilen:

Kali	33,48
Natron	0,39
Kalkerde	9,69
Magnesia	4,79
Eisenoxyd	0,52
Schwefelsäure	0,20
Phosphorsäure	50,93
	100,00.

Die Quantitäten der berechneten Salze sind folgende:

$\dot{K}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	50,39	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	28,56
$\dot{K}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	11,40	$\dot{K}$	33,23
$\dot{Na}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	1,28		
$\dot{Ca}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	22,04		
$\dot{Mg}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	13,09		
$\overset{\cdot\cdot\cdot}{\overline{Fe}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	1,46		
$\dot{K}\,\overset{\cdot\cdot\cdot}{S}$	0,44		
	100,10.		

Rückständige Kohle. Die Asche derselben betrug 3,109 Grm. Sie war in 100 Theilen zusammengesetzt aus:

Kali	28,71
Natron	0,60
Kalkerde	2,35
Magnesia	6,36
Eisenoxyd	1,16
Phosphorsäure	60,82
	100,00.

Als Gesammtresultate der Untersuchung wurden erhalten:

	Grm.		p. C.
im wässrigen Auszuge der verkohlten Hefe	2,4155	=	27,24
im salzsauren Auszuge	3,3444	=	37,70
in der Asche der Kohle	3,1090	=	35,06
	8,8689	=	100,00.

Die Zusammenstellung aller gefundenen Bestandtheile ist:

Chlornatrium	0,19
Kali	35,16
Natron	0,42
Kalkerde	4,47
Magnesia	4,05
Eisenoxyd	0,61
Schwefelsäure	0,08
Phosphorsäure	54,74
	99,72.

Die Hefe ist eine meroxydische Substanz. Am meisten Aehnlichkeit hinsichtlich der in ihr enthaltenen unorganischen Bestandtheile hat sie mit dem Fleische.

VII.

Ueber einige ätherische Oele.

Von

H. Deville.

(Ann. de chim. et de phys. XXVII, 80.)

(Im Auszuge.)

Terpentinöl. Der Verf. wiederholte in Bezug auf das Terpentinöl einige schon bekannte Untersuchungen und zog aus seinem Resultate folgende Schlüsse:

1. Das Terpentinöl geht mit dem Wasser drei bestimmte Verbindungen ein; dieselben sind

$$C_{20}H_{16}, H_6O_6$$
$$C_{20}H_{16}, H_4O_4$$
$$C_{20}H_{16}, H_2O_2 \text{ (Blanchet u. Sell).}$$

Die beiden ersten dieser Verbindungen können in einander übergehen. Unter der Luftpumpe werden dem Trihydrat zwei Aequivalente Wasser entzogen und an der feuchten Luft dem Bihydrat zwei Aequivalente restituirt.

2. Die Hydrate des Terpentinöles geben mit Chlorwasserstoffsäure Wasser und Citronenölcampher, aus welchem sich ein Oel abscheiden lässt, das mit dem Citronenöl identisch zu sein scheint. Zersetzt man nämlich den Citronenölcampher vermittelst Kalium bei möglichst niedriger Temperatur, so erhält man ein Oel, das von dem Citronenöl nicht zu unterscheiden ist. Wir haben also auf diese Weise ein Mittel, Terpentinöl in Citronenöl umzuwandeln.

3. Citronen- und Bergamottenöl verbinden sich ebenfalls mit Wasser und geben Hydrate, die mit dem Bihydrat des Terpentinöles identisch zu sein scheinen.

4. Alle diese Körper krystallisiren auf dieselbe Weise und unterscheiden sich durch ihre Krystallform von dem von Dumas und Péligot gefundenen Hydrat der feuchten Oele.

Elemiöl. Bonastre erhielt bei der Destillation des Elemiharzes mit Wasser ein ölartiges Produkt. Vor einigen Jahren veröffentlichte Stenhouse eine Reihe von Versuchen, die er mit dem Elemi- und Weihrauchöl angestellt hatte. Der Verf. veröffentlichte darauf seine Versuche über diesen Gegenstand, welche zum Theil die von Stenhouse bestätigten. Seit jener Zeit hat derselbe die Untersuchung von Neuem aufgenommen und theilt darüber folgendes mit:

Es giebt verschiedene Arten von Elemiharz, die sich von einander durch ihre Consistenz und die Menge der zufällig beigemengten Holztheilchen unterscheiden. Das Harz selbst ist zuweilen weich wie Honig, zuweilen aber auch hart und fest, je nachdem es an der Luft mehr oder weniger verändert worden ist. Es folgt daraus, dass die Quantitäten des bei der Destillation des Harzes erzeugten Oeles verschieden sein müssen. Harze von guter Beschaffenheit gaben dem Verfasser 13 p. C. Oel.

Nach wiederholten Rectificationen erscheint das Oel als eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruche. Sein spec. Gewicht bei 11° ist = 0,849, sein Lichtbrechungsvermögen = 1,4719, d. h. dasselbe wie das Terpentinöls und der meisten der damit isomeren Körper. Es lenkt die Polarisationsebene nach links ab. Sein Rotationsvermögen beträgt 90,30°; es ist folglich eine von denjenigen Substanzen, die am stärksten nach links ablenken.

Sein Siedepunkt ist 174° bei 755 Millimetern Barometerstand. Ebenso wie Stenhouse fand der Verf. das Elemiöl wie das Terpentinöl, Citronenöl u. s. w. zusammengesetzt

	I.	II.	Berechnet ($C_{20}H_{16}$.)
Kohlenstoff	88,0	88,1	88,24
Wasserstoff	11,9	11,9	11,76
Verlust	0,1	—	—
	100,0	100,0	100,00.

Die Dampfdichte ist dieselbe wie die des Terpentinöles; sie betrug 4,84. Die Theorie giebt 4,76. Den Beobachtungen von Stenhouse entgegen fand Deville zwei Elemicampher, von denen der eine fest und krystallisirbar, der andere flüssig war. Beide sind mit dem Citronenölcampher isomer. Die Analysen gaben:

	I.	II.	III.	Berechnet ($C_{10}H_8$, ClH.)
Kohlenstoff	57,3	57,3	57,5	57,4
Wasserstoff	8,7	8,7	8,7	8,6
Chlor	34,0	34,0	33,8	34,0
	100,0	100,0	100,0	100,0.

Die Quantität Chlorwasserstoffsäure, welche das Elemiöl ab-

sorbirt, ist beträchtlich: sie beträgt 47,7 p. C. vom Gewicht des Oeles. Nach beendigter Absorption ist die Substanz flüssig, der feste Campher setzt sich aber sogleich ab, sobald die freie Säure an der Luft entwichen ist. Dieser Campher ist eben so wie der Citronenölcampher ohne Rotationsvermögen.

Gomartöl. Das Gomartharz stammt von einem Baume der Familie der Terebinthaceen, der auf den Antillen unter dem Namen Gummibaum oder Gomart (*Bursera gummifera L.*) bekannt ist. Die dem Verf. übersandte Probe war hart, trocken, im Innern aber etwas weich. Sie war von fast weisser Farbe und krystallinischer Textur. Einige Höhlungen, die sich in der Masse befanden, schienen mit sehr kleinen, glänzenden Krystallen versehen zu sein. Der Geruch dieses Harzes hält die Mitte zwischen Elemiharz und Terpentin. Diese Substanz ist wenig schmelzbar. In siedendem Wasser zertheilt sie sich in eine Menge von Kügelchen.

Bei der Destillation mit Wasser giebt das Gomartöl langsam sein Oel ab, seine Menge beträgt 4,7 p. C. Das erhaltene Oel ist stets etwas gefärbt. Man reinigt dasselbe durch Digestion über Kalihydrat, darauf durch Behandeln mit Kalium und nochmalige Destillation. Man erhält so ein farbloses Oel. Der Geruch des Gomartöls erinnert an den des Terpentinöls. Ihre Zusammensetzung und Condensation sind die nämliche:

	I.	II.	III.	Theorie ($C_{10}H_8$).
Kohlenstoff	88,2	—	88,0	88,24
Wasserstoff	11,8	11,82	11,9	11,76
	—	—	+ 0,1	—
	100,0		100,0	100,00.

Die Dichte des Dampfes betrug 4,70. Die Berechnung giebt 4,76.

Die Sättigungscapacität des Gomartöles erinnert an die des Citronenöles. Behandelt man das Gomartöl mit Chlorwasserstoffsäure, so erhält man zwei schwierig zu trennende Produkte. Das rohe Produkt wird stark abgekühlt, um mittelst Fliesspapier den festen, in weissen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirten Körper abzuscheiden. Er ist mit dem Citronenölcampher isomer.

2,25 Grm. Substanz gaben 2,27 Wasser und 6,00 Kohlensäure.

	Versuch.	Berechnet.
Kohlenstoff	57,4	57,4
Wasserstoff	8,8	8,6
Chlor	33,8	34,0
	100,0	100,0.

Diese Verbindung hat demnach die Formel $C_{10}H_9$, ClH.

VIII.

Entgoldungsversuche der Reichensteiner Arsenikabbrände.

In der naturwissenschaftlichen Sektion der schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur theilte Herr Prof. Dr. Duflos am 26. December 1848 über die Resultate, welche die von ihm im Auftrage des königlichen Ober-Präsidii unternommenen *Entgoldungsversuche der Reichensteiner Arsenikabbrände* geliefert, Nachfolgendes mit:

I. Qualitative Prüfung. Um zu ermitteln, in welchem Zustande chemischer Verbindung Eisen und Arsenik in den Abbränden sich befinden, wurden folgende Versuche angestellt:

a) 50 Gran davon wurden durch heisse Digestion in reiner Salzsäure gelöst, die Lösung wurde mit Wasser verdünnt und filtrirt und das Filtrat portionenweise mit gelbem und rothem Blutlaugensalz geprüft. Beide Reagentien gaben sehr reichliche blaue Niederschläge. Das Eisen war folglich darin als Oxyd und Oxydul enthalten.

b) Andere 50 Gran wurden mit einer Auflösung von reinem Kali gekocht. Ein Theil von der filtrirten Abkochung wurde mit Salpetersäure genau neutralisirt, und darauf aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd zugefügt; es entstand ein reichlicher ziegelrother Niederschlag. Ein anderer Theil wurde mit Salzsäure übersättigt und die Lösung mit einigen Tropfen aufgelösten Goldchlorids versetzt; — nach 24 Stunden hatte keine Veränderung stattgefunden. Es war das Arsenik folglich nur als Arsensäure darin enthalten.

II. Quantitative Bestimmung des Goldgehaltes.

a) 15 Pfund von den Abbränden wurden in einer Flasche von starkem Glase mit eben so viel Wasser übergossen, so dass

ungefähr ein Viertheil von dem inneren Raume der Flasche leer blieb. Der Inhalt der Flasche wurde mit Chlorgas vollständig angeschwängert und dieselbe mit einem Glaspfropfen sehr gut verschlossen. Die also beschickte Flasche wurde nun umgelegt und über einer mit einem Tuche bedeckten langen Tafel zwei Stunden lang hin und her gekollert. Nach dieser Zeit wurde die Flasche aufgerichtet, der Inhalt absetzen gelassen und darauf die Flüssigkeit mittelst eines Hebers in eine andere Flasche abgelassen und mit dem Rückstande dasselbe Manöver noch zweimal wiederholt. Endlich wurde der Bodensatz in drei konische geradwandige Trichter vertheilt, welche auf Glascylinder aufgestellt und deren untere Oeffnungen mit kleinem Kiesgerölle und Kiessand lose verschlossen waren. In diesen Trichtern wurde der Rückstand noch durch zweimaliges Uebergiessen mit Chlorwasser ausgesüsst.

Die gesammten abgeklärten und vereinigten Flüssigkeiten, welche stark nach Chlor rochen, wurden in einer Porcellanschale im Sandbade bis auf ungefähr ein halbes Pfund Rückstand eingeengt; dieser Rückstand wurde abermals mit Chlorgas angeschwängert und von dem abgelagerten Salze (arsen- und schwefelsaurem Kalke) abfiltrirt, und das Filtrat endlich, welches eine schön goldgelbe Farbe besass, nachdem alles freie Chlor durch Erwärmen ausgetrieben war, mit einer Auflösung von arseniger Säure versetzt. Nach 24 Stunden wurde die klare Flüssigkeit von dem abgelagerten Gold abgegossen, letzteres zu wiederholten Malen durch Uebergiessen mit heissem destillirtem Wasser und Wiederabgiessen ausgesüsst, zuletzt in etwas Königswasser gelöst, die Lösung in ein tarirtes Porcellanschälchen gegossen, eingedampft und das Schälchen endlich bis zum Glühen erhitzt. Das Schälchen, worauf sich das reducirte Gold befand, wurde nun von Neuem gewogen. Die Gewichtszunahme betrug $1\frac{3}{8}$ Gran. Die ausgesüssten Rückstände, welche noch sehr viel Eisenoxydul enthielten, wurden abermals in fast ähnlicher Weise mit Chlorwasser behandelt. Aus den gewonnenen Flüssigkeiten konnte nur noch sehr nahe $\frac{1}{8}$ Gran Gold abgeschieden werden. Die gesammte Goldausbeute hatte somit für 15 Pfund Abbrände 1,5 Gran betragen. Dies giebt für den Centner à 110 Pf. 10 Grn. oder $\frac{1}{24}$ Loth Gold. Die Rückstände waren noch eisenoxydulhaltig.

b) Derselbe Versuch wurde nochmals mit einer neuen Por-

tion von den Abbränden ganz in derselben Weise wiederholt. Die Goldausbeute betrug für diesmal nur $1\frac{7}{16}$ Gran. Doch war die Flasche bei dem letzten Aussüssen zerbrochen und das betreffende Aussüsswasser verloren gegangen.

c) Derselbe Versuch wurde abermals in folgender Weise wiederholt:

15 Pfund von den Abbränden wurden in dieselben oben erwähnten drei konischen Trichter, deren untere Röhre mit kleinem Kiesgerölle und Kiessand verschlossen war, vertheilt. Der erstere Trichter wurde hierauf mit Chlorwasser vollgefüllt und mit einer Glasscheibe bedeckt. Als die Flüssigkeit abzutropfen begann, wurde der Trichter mit Chlorwasser wieder vollgefüllt. Die abgeflossene Flüssigkeit wurde von Neuem mit Chlorgas angeschwängert und auf den zweiten Trichter gegossen, während der erstere wieder mit Chlorwasser gefüllt wurde. Die von dem zweiten Trichter abgeflossene Flüssigkeit wurde nach abermaliger Anschwängerung mit Chlor auf den dritten Trichter gebracht, während der zweite mit dem zweiten Abfluss des ersteren, worin Chlorgas von Neuem eingeleitet worden war, abermals gefüllt wurde. Der erstere wurde hierauf zum dritten Male mit Chlorwasser gefüllt u. s. f. Nachdem der Inhalt aller drei Trichter auf solche Weise dreimal mit Chlorwasser ausgezogen worden war, wurden die sämmtlichen gegen 16 Pfund betragenden Flüssigkeiten in einem offenen Gefässe hingestellt, bis der Chlorgeruch verschwunden war, darauf mit einer Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure versetzt und durch zwei Tage hingestellt. Nach Verlauf dieser Zeit wurde die Flüssigkeit bis auf einen geringen Rückstand (α) abgelassen und in einer Porcellanschale verdunstet. Der ungefähr $\frac{1}{2}$ Pfund betragende Rückstand erschien nicht gelb gefärbt, und gab auch bei Zusatz von aufgelöstem Zinnchlorür keinen Goldgehalt zu erkennen. Der in dem Rückstande α enthaltene Niederschlag wurde durch wiederholtes Uebergiessen mit Wasser, Absetzenlassen und Abgiessen ausgesüsst, darauf mit reinem Chlorwasser aufgenommen. Die gelbe Lösung wurde sorgfältig verdunstet, zuletzt in einem tarirten kleinen Schälchen eingetrocknet und geglüht. Die Gewichtszunahme des Schälchens betrug genau wieder $1\frac{3}{8}$ Gran.

d) Derselbe Versuch wurde nochmals wiederholt, jedoch mit der Abänderung, dass, anstatt Chlorwasser zum Auslaugen anzu-

wenden, eine klare Auflösung von 1 Theil Chlorkalk in 50 Theilen Wasser, zu welcher Salzsäure bis zur sauren Reaction zugesetzt worden war, zu gleichem Zwecke benutzt wurde. Die Goldausbeute differirte nur unbedeutend von der vorhergehenden. Auflösungen von Kochsalz allein, eben so von Kochsalz und Chlorkalk, hatten keinen Erfolg.

Auf die Angabe des Fürsten Bagration (dieses Journ. Bd. XXXI, 367) fussend, wurden andere 15 Pfund von den Abbränden, wie im Vorhergehenden, mit einer sehr verdünnten Auflösung von gelbem Blutlaugensalz ausgelaugt. Die Auslaugeflüssigkeit wurde mit etwas hydratischem Schwefeleisen digerirt, in der Absicht, das etwa entstandene Cyangoldkalium in Schwefelgold und Cyaneisenkalium zu verwandeln. Der Niederschlag wurde gesammelt, mit Wasser ausgesüsst, im Filter getrocknet und verbrannt. Die Asche enthielt kein Gold.

Gleich erfolglos fiel der Versuch aus, als gleichzeitig Chlorkalklösung und gelbes Blutlaugensalz angewandt wurde. Liebig'sches Cyankalium wurde nicht versucht, nicht sowohl wegen des hohen Preises, sondern weil der bedeutende Gehalt der Abbrände an Eisenoxydul, welches mit dem Cyankalium Blutlaugensalz bilden würde, schon *a priori* nur einen ungünstigen Erfolg erwarten liess.

III. Wahl der Gefässe. Nachdem, wie im Vorhergehenden angegeben, übereinstimmend mit den in Freiberg, auf der Friedrichshütte und in Patschkau von dem Apotheker Cöster angestellten Versuchen festgestellt war, dass Goldgehalt aus den Abbränden durch wässeriges Chlor sich ausziehen lasse, sich auch ferner herausgestellt hatte, dass, anstatt reinen Chlorwassers, auch eine mit Salzsäure versetzte Chlorkalklösung benutzt werden konnte, war noch die Frage zu entscheiden übrig, ob ausschliesslich nur Gefässe aus Glas oder auch solche aus irdenem Gut, aus Holz allein oder aus im Innern mit Blei überzogenem Holz angewandt werden könnten. Zu diesem Ende wurden in einem eichenen Fasse, welches vorgängig mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd getränkt und darauf mit Kalkmilch ausgelaugt worden war, 15 Pfund von den Abbränden mit 30 Pfund einer mit Salzsäure versetzten verdünnten Chlorkalklösung übergossen, das Fass darauf fest verspundet und vier Stunden lang um seine Axe gerollt. Darauf wurde die Flüssig-

keit in einen glasirten Topf abgelassen, der Rückstand nochmals mit 15 Pfund derselben Mischung ausgesüsst und die vereinigten Flüssigkeiten nach geschehener Klärung in der oben angegebenen Weise auf Gold geprüft. Der gefundene Goldgehalt betrug aber kaum $\frac{1}{16}$ Grn. Der Versuch mit einem im Innern mit Blei überzogenen hölzernen Gefässe wurde nicht erst angestellt, da hinreichend bewiesen ist, dass metallisches Blei das Gold aus seinen Lösungen reducirt und niederschlägt.

Anscheinend sehr zufrieden stellend fiel dagegen der Versuch aus, welcher mit Anwendung von irdenen konischen Zuckerhuttöpfen angestellt wurde. In solchen Töpfen, welche ganz in derselben Weise, wie die oben erwähnten Trichter, angewendet werden können, können 50 Pfund Abbrände auf einmal in Arbeit genommen werden. Der Preis eines solchen Topfes beträgt 20 Sgr., doch müssten dieselben mit gut passenden Deckeln versehen sein, und zwar ebenfalls von derselben irdenen Masse oder von Holz und unterhalb mit einem Harzcement überzogen. In einem solchen Topfe wurden hier 25 Pfund behandelt, doch konnte die absolute Goldausbeute nicht festgestellt werden, weil durch Versehen ein Theil der Auslaugeflüssigkeit weggegossen worden war. Jedenfalls stellte sich heraus, dass die Verdrängungsmethode zur Ausziehung des Goldes ausreicht, wie schon die obigen, in Trichtern angestellten Versuche und eben so schon früher Herr Cöster in Patschkau nachgewiesen haben, und die ohnedem im Grossen kaum ausführbare Rollmethode entbehrlich macht.

Mit welchem Erfolg die salzsäurehaltige Chlorkalklösung durch einen Zusatz von fein gepulvertem Braunstein zu den Abbränden und nachheriges Auslaugen der Mischung mit stark verdünntes Salzsäure sich vielleicht dürfte ersetzen lassen, ist zur Zeit noch nicht ermittelt worden.

Auffallend ist der geringe Goldgehalt, welcher sich bei allen vorher beschriebenen Versuchen, wo eine quantitative Bestimmung stattfand, sich herausgestellt hat, und nicht $\frac{1}{24}$ Loth pro Centner übersteigt. Derselbe weicht zwar wenig von den in Tarnowitz in ähnlicher Weise gewonnenen Resultaten ab, aber bedeutend von dem des Herrn Cöster zu Patschkau, welcher in mehreren Versuchen zwischen $\frac{1}{9}$ und $\frac{1}{8}$ Loth Gold pro Centner von den Abbränden erhielt. Die Uebereinstimmung der Resultate in den

oben beschriebenen verschiedenen Versuchen lässt jedoch kaum einen Zweifel gegen die Richtigkeit derselben aufkommen. Es wäre daher wohl möglich, dass die Abbrände von verschiedenen Lagerungsstätten ungleich in ihrem Goldgehalt wären, und dass das Gold darin sich auch zum Theil noch im unaufgeschlossenen Zustande, d. h. in dem ursprünglichen, durch Chlor nicht auflösbaren Verbindungszustande sich befände. Für letzteres sprechen besonders die auf der Friedrichshütte unternommenen Entgoldungsversuche auf trocknem Wege.

IX.

Zur chemischen Wirkung des Lichts.

Herr Prof. Dr. **Fischer** gab in der schlesischen Gesellschaft für vaterländische Cultur am 26. Oktober vor. Jahres folgende Notiz:

So wie die drei Haloide: Chlor, Brom und Jod, ein ziemlich gleiches Verhalten zu den verschiedenen einfachen und zusammengesetzten Körpern zeigen, so auch im Allgemeinen ihre Verbindungen mit Wasserstoff; doch unterscheidet sich die Chlorwasserstoffsäure darin wesentlich von den andern beiden Wasserstoffsäuren, dass sie durch Einwirkung der atmosphärischen Luft nicht zersetzt und das Chlor daraus nicht frei gemacht werden kann, was bei den andern beiden der Fall ist, indem sie, der Luft ausgesetzt, mehr oder weniger Haloid abscheiden. Als ich daher vor einer grossen Reihe von Jahren wahrgenommen hatte, dass eine Flasche, worin eine geringe Menge Salzsäure war, beim Oeffnen einen starken Geruch nach Chlor verbreitete, so glaubte ich den Grund davon in dem zufälligen Hineinfallen eines salpetersauren Salzes oder Vermischen mit Salpetersäure annehmen zu müssen. Im Sommer 1847 nahm ich aber dasselbe wahr, ohne dass eine solche Verunreinigung stattfinden konnte. Indem ich die Umstände beobachtete, unter welchen dieser Erfolg stattgefunden, fand ich, dass es genau dieselben sind, unter welchen auch damals diese Erscheinung erfolgt ist. Ich hatte nämlich die Salzsäure aus der Flasche bis auf eine geringe Menge verbraucht, die Flasche stand am Fenster und wurde den grössten Theil des Tages von der Sonne beschienen. Ich musste daher vermuthen, dass die Zersetzung der Salzsäure vermittelst der atmosphärischen

Luft durch die Mitwirkung des Sonnenlichtes bewirkt wird, eine Vermuthung, die sich durch das Experiment vollkommen bestätigt hat. Wird nämlich eine Flasche mit einer geringen Menge vollkommen reiner Salzsäure, diesemnach mit viel atmosphärischer Luft, verschlossen der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt, so zeigt die Säure nach einiger Zeit sowohl durch den Geruch, als durch die chemische Reaction einen Chlorgehalt. Die zur deutlichen Wahrnehmung des freien Chlors erforderliche Zeit hängt von der Intensität des Lichtes, folglich auch von der Dicke des Glases ab, so dass bei den gewöhnlichen Flaschen, und wenn sie nur wenige Stunden des Tages von der Sonne beschienen werden, der deutliche Erfolg erst nach Verlauf von 3 bis 4 Wochen wahrzunehmen ist. Weit schneller erfolgt die Wirkung in dünnen Röhren.

Wenn hingegen der Salzsäure ein Körper dargereicht wird, der eine starke Anziehung zum Chlor hat, und sich, mit demselben verbunden, in der Flüssigkeit auflöst, so kann nach weit kürzerer Zeit die bewirkte Auflösung wahrgenommen werden. Dieses ist namentlich mit dem Golde der Fall. Wird ein Goldblättchen in die Salzsäure gethan, so zeigt sich schon nach wenigen Stunden durch die Reaction des Zinnchlorürs die gebildete Goldauflösung, nach längerer Einwirkung des Lichs selbst durch die gelbe Farbe, welche die Salzsäure angenommen hat. Dass die Salzsäure beim Erwärmen, natürlich bei Luftzutritt, Goldblättchen auflöst, hat schon Proust angegeben; wenn demnach hier wieder, wie bei so vielen andern Erscheinungen, die Wirkung des Lichts gleich der der Wärme ist, so ist hingegen die Wirkung auf blosse Salzsäure nur dem Lichte eigen und nicht durch Wärme hervorzubringen, d. h. die Zersetzung der Salzsäure durch die Anziehung des Sauerstoffs der Atmosphäre zum Wasserstoff kann nur durch Mitwirkung des Sonnenlichts, aber nicht durch Wärme hervorgebracht werden. Beim Zusatz von Gold hingegen wirkt neben dieser Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Wasserstoff noch die des Goldes zum Chlor, und die Zersetzung der Salzsäure erfolgt sowohl durch das Sonnenlicht, als durch Wärme. Ja, bei andern Metallen, welche die Salzsäure an und für sich nicht zersetzen, findet die Auflösung derselben unterm Zutritt der Luft ohne alle Mitwirkung des Lichts vor der Wärme statt, wie ich es selbst von Silber und Palladium dargethan habe.

X.

Ueber die isomeren Modificationen der Phosphorsäure.

H. Rose bemerkt (Poggend. Annal. LXXVI. 1) über die bekannten drei Modificationen der Phosphorsäure, dass durch neuere Untersuchungen sich viele neue Thatsachen gefunden haben, die sich zum Theil nicht genügend durch die Graham'schen Ansichten erklären lassen. Es ist besonders die Metaphosphorsäure, welche die grössten Anomalien zeigt, auch die Pyrophosphorsäure zeigt deren, und nur die gewöhnliche Phosphorsäure zeigt in ihrem Verhalten gegen Reagentien noch die meisten Analogien mit dem Verhalten anderer Sauerstoffsäuren. Sie lässt sich am besten abscheiden und bestimmen, und die anderen Modificationen müssen zu ihrer Bestimmung in den meisten Fällen erst in die gewöhnliche Phosphorsäure übergeführt werden. Der Verf. theilt nun über jede der drei Modificationen einige Bemerkungen mit.

aPhosphorsäure. Zur Aufhellung in diesem Chaos der anomalen Erscheinungen ist man gezwungen, mehrere Submodificationen derselben anzunehme. Für jetzt unterscheidet man deren wenigstens drei.

1) Die eine dieser Submodificationen ist die Säure, welche in dem sogenannten Graham'schen metaphosphorsauren Natron enthalten ist. Man erhält dieses Salz bekanntlich durch Schmelzen des sauren phosphorsauren Natrons und des phosphorsauren Natron-Ammoniaks. Die Auflösung dieses Salzes reagirt neutral und giebt mit den neutralen Auflösungen sehr vieler Salze der Erden und Metalloxyde Fällungen, die gewöhnlich in einem Uebermass des Natronsalzes löslich sind, und die merkwürdige Eigenschaft besitzen, beim Schütteln zu einer schweren, dickölartigen Masse zusammenfliessen. Die Auflösung dieses Salzes giebt mit einer verdünnten und filtrirten Auflösung von Eiweiss keinen Niederschlag; derselbe erscheint aber sogleich beim Zusetzen von Essigsäure. *Chlorbaryum* erzeugt einen voluminösen Niederschlag, die darüber stehende Flüssigkeit röthet Lakmuspapier. Er ist im Ueberschusse des Natronsalzes löslich. Der Niederschlag wird weder durch Kochen noch durch langes Stehen

ölartig. *Chlorcalcium* bewirkt einen voluminösen Niederschlag, der schon beim Schütteln sich am Boden des Gefässes als terpentinähnliche Masse ansammelt; sie wird ebenfalls durch überschüssiges Natronsalz aufgelöst. *Schwefelsaure Talkerde* giebt selbst beim Kochen keinen Niederschlag; bei grossem Ueberschusse von Natronsalz, bewirkt Ammoniak keine Fällung. *Salpetersaures Silberoxyd* giebt einen dicken voluminösen Niederschlag, der in Ammoniak, Salpetersäure und einem grossen Ueberschusse des Natronsalzes löslich ist. Durch Kochen zieht sich der Niederschlag zusammen und wird harzartig; in der Wärme wird er zähe und erhärtet beim Erkalten zu einer spröden Masse. *Salpetersaures Quecksilberoxyd* giebt einen weissen Niederschlag, der beim Schütteln schon in der Kälte sich als dicke ölartige Masse am Boden absetzt. *Quecksilberchlorid* bewirkt keine Veränderung. *Salpetersaures Quecksilberoxydul* giebt einen dicken Niederschlag, der durchs Kochen harzartig wird. *Schwefelsaures Kupferoxyd* bewirkt keine Veränderung. *Kupferchlorid* giebt einen weisslich-blauen Niederschlag, *essigsaures Bleioxyd* einen dicken voluminösen, *schwefelsaures Manganoxydul* einen weissen, der beim Schütteln ölartig wird. *Schwefelsaures Eisenoxydul* erzeugt keinen Niederschlag, Ammoniak giebt nur eine dunkelgrüne Färbung. Die schwefelsauren Salze des *Zink-, Kobalt-* und *Nickeloxydes* bewirken keine Veränderung.

Die vom Natronsalze getrennte Säure zeigt in ihrer wässrigen Lösung etwas andere Eigenschaften als die wässrige Lösung der durch Verbrennen von Phosphor in Sauerstoffgas erzeugten Metaphosphorsäure. Die Lösung der Säure bringt in *Chlorbaryum* zuerst keinen Niederschlag hervor, nach längerer Zeit erst entsteht eine flockige Fällung. Barytwasser erzeugt darin einen Niederschlag. *Chlorcalcium* giebt keinen Niederschlag. Die mit Salmiak versetzte Lösung von *schwefelsaurer Talkerde* bringt in der mit Ammoniak gesättigten Säure nur dann eine Fällung hervor, wenn die Lösungen concentrirt sind. *Salpetersaures Silberoxyd* giebt einen weissen Niederschlag, der durch Sättigen mit Ammoniak noch bedeutender wird. Mit *Eiweiss* bildet sich sogleich ein starker, weisser Niederschlag. — Es ist also besonders das Verhalten gegen Chlorbaryum, durch welches sich beide Säuren unterscheiden. Das durch das Graham'sche Salz

gebildete Silbersalz wurde von Weber analysirt; die erhaltenen Resultate entsprechen der Zusammensetzung $2PO_5 + 3AgO + HO$. Fleitmann erhielt beim Zersetzen des Graham'schen Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd durch sofortiges Abfiltriren und Aussüssen des Niederschlages Resultate, die der Formel $\dot{A}g\dddot{P}$ sehr nahe kamen.

2) Als eine zweite Submodification der Metaphosphorsäure kann die Säure in den merkwürdigen Salzen gelten, die von Fleitmann und Henneberg (Annal. d. Chem. u. Pharm. LXV, 304) aus dem mikrokosmischen Salze durch Schmelzen und sehr langsames Erkalten dargestellt wurden. Es ist wie das Graham'sche Salz zusammengesetzt, unterscheidet sich aber von demselben durch Undurchsichtigkeit, krystallinische Structur und dadurch, dass es aus der Auflösung mit 4 Atomen Wasser krystallisirt. Die merkwürdigste Eigenschaft der Säure dieses Salzes ist die, *mit allen Basen in Wasser lösliche Verbindungen zu geben, wodurch sie sich von allen Modificationen der Phosphorsäure unterscheidet*. Die Salze, selbst das Silberoxydsalz, können krystallisirt erhalten werden. Aus dem Silberoxydsalz kann man durch Schwefelwasserstoff die Säure leicht isoliren.

3) Die Säure, welche in den sogenannten sauren phosphorsauren Salzen, die in Wasser und Säuren unlöslich sind, enthalten ist, lässt sich als die dritte Submodification der Metaphosphorsäure ansehen. Diese Salze entstehen nach Maddrell (Annal. d. Chem. u. Pharm. LXI, 53) durch Schmelzen von Salzen mit Phosphorsäure.

Die unlöslichen metaphosphorsauren Salze lösen sich durchs Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf; die Säure lässt sich aus ihnen durch Schwefelwasserstoff nur unvollständig isoliren.

Die verschiedenen Submodificationen der Metaphosphorsäure stimmen alle darin überein, dass sie gleiche Sättigungscapacität haben, und dass die Auflösung derselben in Wasser die Auflösung des Eiweisses fällt. Die Eigenschaft der Metaphosphorsäure, in der Auflösung des Chlorbaryums einen starken Niederschlag hervorzubringen, ist vorzugsweise nur der durchs Verbrennen des Phosphors erzeugten Säure eigenthümlich. Letztere Säure kann man für eine vierte Submodification halten; ihre Salze sind

noch nicht untersucht. Nach H. Rose ist es vielleicht zweckmässig, die verschiedenen Submodificationen der Metaphosphorsäure als gepaarte Säuren zu betrachten; es kann dann der Paarling wasserfreie Phosphorsäure sein, die sich in verschiedenen Verhältnissen mit Pyrophosphorsäure oder mit [c]Phosphorsäure verbinden kann, wodurch die vielen Modificationen der Metaphosphorsäure entstehen. Dieser Paarling allein hat vielleicht die Eigenschaft, das Eiweiss zu fällen, wodurch allen Arten der Metaphosphorsäure diese Eigenschaft mitgetheilt wird.

[b]*Phosphorsäure.* Auch bei dieser Modification muss man mindestens zwei Submodificationen annehmen, da es zwei verschiedene Arten der pyrophosphorsauren Salze giebt. Die eine Art bildet das bekannte pyrophosphorsaure Natron, das durchs Glühen des [c]phosphorsauren Natrons ($\dot{N}a_2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} \dot{H}$) entsteht, und die Salze, die durch Zersetzung aus diesem Natronsalze erzeugt werden können. Die zweite Art entsteht auf eine ähnliche Weise, wie die unlöslichen metaphosphorsauren Salze von Maddrell, wenn man nämlich Salze mit einem Ueberschusse von Phosphorsäure erhitzt, aber nicht bei so starker Hitze, dass metaphosphorsaure Verbindungen entstehen können. Aus dem Kupferoxydsalze lässt sich durch Schwefelwasserstoff die Säure leicht isoliren. Diese Modification der Pyrophosphorsäure ist aber noch nicht näher untersucht. — Bekanntlich entstehen die pyrophosphorsauren Salze, wenn [c]phosphorsaure Salze, die zwei Aequivalente einer nicht flüchtigen Base enthalten, geglüht werden. Graham schreibt die verschiedene Eigenschaft der [b]- und [c]phosphorsauren Salze der verschiedenen Sättigungscapacität der beiden Säuren zu, die in den beiden Arten der Salze enthalten sind. Es ist diess aber eine Isomerie der beiden Säuren und es ist demnach nicht unwahrscheinlich, dass man aus dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron das eine Aequivalent Wasser austreiben kann, ohne es jedoch in ein pyrophosphorsaures Salz zu verwandeln. In dieser Hinsicht angestellte Versuche haben indessen kein günstiges Resultat geliefert.

Die Auflösung des pyrophosphorsauren Natrons giebt mit den Auflösungen sehr vieler neutraler Metalloxydsalze Niederschläge, die im Ueberschusse des Natronsalzes zum Theil löslich sind. Diese schon von Stromeyer hervorgehobene Thatsache wurde in neuerer Zeit von Persoz bestätigt; Schwar-

zenberg untersuchte die pyrophosphorsauren Salze, und Baer fand, dass die im Ueberschusse des Natronsalzes unlöslichen Niederschläge oft unlösliche Doppelsalze von dem Natronsalze mit dem entstandenen pyrophosphorsauren Salze sind.

Das specielle Verhalten der Auflösung des pyrophosphorsauren Natrons gegen Metalloxydsalze ist folgendes: *Chlorbaryum* erzeugt einen in Ueberschuss des Natronsalzes nicht löslichen Niederschlag; *Chlorcalcium* giebt einen im Ueberschuss des Natronsalzes löslichen Niederschlag, dasselbe geschieht mit *schwefelsaurer Talkerde*. *Salpetersaures Silberoxyd* giebt den bekannten weissen Niederschlag. *Salpetersaures Quecksilberoxyd* bringt eine weisse Fällung hervor, die durch überschüssiges Natronsalz basisch und rothgelb wird; *schwefelsaures Kupferoxyd, essigsaures Bleioxyd, schwefelsaures Eisenoxydul* und *Eisenoxyd, Eisenchlorid* und *schwefelsaures Zinkoxyd* geben weisse Niederschläge u. s. w. In einer verdünnten und filtrirten Auflösung von Eiweiss wird durch die Lösung des pyrophosphorsauren Natrons auch nach Zusatz von Essigsäure keine Fällung bewirkt. —

Pyrophosphorsäure stellt man bekanntlich am besten durch Zersetzen des im Wasser suspendirten Bleioxydes mittelst Schwefelwasserstoff dar. Weder durch's Kochen noch durch langes Stehen erfolgt eine Umwandelung der ^{b}Phosphorsäure in ^{c}Phosphorsäure. Die Umwandelung gelingt aber durch Säuren sehr gut, besonders, wenn man die Lösung der Pyrophosphorsäure mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt. Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd giebt gewöhnlich keine Fällung. Durch Sättigung mit Ammoniak wird ein weisser Niederschlag hervorgebracht, der aber, wenn die Lösung der Pyrophosphorsäure etwas lange gestanden hat, einen Stich ins Gelbliche zeigt. Eine verdünnte und filtrirte Auflösung von Eiweiss *erzeugt keinen Niederschlag*. Das verschiedene Verhalten der Metaphosphorsäure und der Pyrophosphorsäure gegen Eiweiss bleibt daher der wichtigste Unterschied zwischen beiden Säuren.

^{c}*Phosphorsäure*. Diese Modification der Phosphorsäure kommt am häufigsten bei analytischen Untersuchungen vor und die Salze derselben sind so häufig untersucht worden, dass die meisten ihrer Eigenschaften bekannt sind. Es scheint aber bis jetzt übersehen worden zu sein, dass sich sehr viele unlösliche

phosphorsaure Salze in einem Ueberschusse der Salzlösung, aus welcher sie durch Fällung vermitttelst des phosphorsauren Natrons entstanden waren, auflösen. Diese Auflösung hat gewöhnlich die Eigenschaft, durchs Erhitzen einen starken Niederschlag zu erzeugen, der aber beim Erkalten wieder verschwindet. Es erzeugen sich mithin Doppelsalze, die durch höhere Temperatur zersetzt werden. *Chlorbaryum* erzeugt einen starken Niederschlag, der weder in einem Ueberschuss von phosphorsaurem Natron, noch von Chlorbaryum löslich ist. *Chlorcalcium* verhielt sich ähnlich, in einem Ueberschusse von Chlorcalcium sind Spuren des Niederschlages auflöslich. Der durch *schwefelsaure Talkerde* bewirkte Niederschlag ist zwar in phosphorsaurem Natron unlöslich, löslich aber in überschüssiger schwefelsaurer Talkerde. Der Niederschlag, der durch *salpetersaures Silberoxyd* entsteht, ist im überschüssigen phosphorsauren Natron und im Silberoxydsalze nicht löslich. *Quecksilberchlorid* erzeugt zuerst keine Veränderung; nach längerem Stehen erfolgt ein geringer rother Absatz, der sich beim Erhitzen schneller und reichlicher erzeugt. In einer Auflösung von *Eisenchlorid* entsteht ein weisser, in einem Uebermasse der Eisenoxydlösung leicht löslicher Niederschlag. Eine Auflösung von *Alaun* giebt einen weissen Niederschlag, der in einem bedeutenden Ueberschusse der Alaunlösung löslich ist. In einer verdünnten und filtrirten Lösung von *Eiweiss* wird durch phosphorsaures Natron auch nach Zusetzen von Essigsäure keine Fällung bewirkt.

Die wässrige Lösung der ^{c}Phosphorsäure unterscheidet sich von der Pyrophosphorsäure und Metaphosphorsäure bekanntlich durch ihr Verhalten gegen Silberlösung. Eine *Chlorbaryum*lösung erzeugt eine nur unbedeutende Trübung; auf Zusatz von Ammoniak entsteht aber sogleich ein starker Niederschlag. Eine Auflösung von *Chlorcalcium* giebt selbst nach langem Stehen keinen Niederschlag, durch Zusatz von Ammoniak entsteht aber sogleich eine starke Fällung. Kalkwasser erzeugt einen Niederschlag, selbst wenn die Flüssigkeit noch etwas sauer ist.

XI.

Ueber eine Reihe unlöslicher alkalischer Salze der Phosphorsäure und Arseniksäure.

H. Rose stellte (Poggend. Annal. LXXVII, p. 288) dieselben gewöhnlich dar, indem er ein Atom der pyrophosphorsauren Erde mit einem Atom des kohlensauren Alkalis auf das innigste mengte und das Gemenge so lange glühte, bis kein Gewichtsverlust mehr statt fand. Die geglühte Masse war dadurch weder geschmolzen, noch zusammengesickert. Sie wurde darauf einige Zeit mit Wasser erhitzt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Unter dem Mikroskope zeigten fast alle untersuchten Salze eine krystallinische Struktur. Die beschriebenen Verbindungen sind sämmtlich von Weber dargestellt nnd analysirt worden.

Phosphorsaure Kali-Kalkerde. Die bei 100° getrocknete Verbindung erlitt beim gelinden Glühen keinen Gewichtsverlust. Die analytischen Resultate gaben in 100 Theilen

		Sauerstoff.	
Kalkerde	32,71	9,18	13,51
Kali	25,59	4,33	
Phosphorsäure	39,73	22,26	
Kohlensäure	0,66		
	98,69.		

Die nach der Formel $\dot{K} + 2\dot{C}a + \overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot\cdot}{P}}$ berechnete Verbindung enthält in 100 Theilen

Kalkerde	32,10
Kali	26,96
Phosphorsäure	40,84
	100,00.

Phosphorsaure Natron-Kalkerde. Die Analyse gab

		Sauerstoff.	
Kalkerde	35,27	8,56	14,34
Natron	19,12	5,76	
Phosphorsäure	44,90	26,28	
	100,00.		

Die nach der Formel $\dot{N}a + 2\dot{C}a + \overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot\cdot}{P}}$ berechnete Zusammensetzung giebt in 100 Theilen

Kalkerde	35,43
Natron	19,63
Phosphorsäure	'44,94
	100,00.

Phosphorsaure Kali-Strontianerde. Es wurden erhalten

		Sauerstoff.
Strontianerde	49,33	7,62
Kali	17,62	2,98
Phorsphorsäure	34,01	19,05
	100,00.	

Die nach der Formel $2\dot{Sr} + \dot{K} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ berechnete Zusammensetzung ist

Strontianerde	46,59
Kali	21,24
Phosphorsäure	32,17
	100,00.

Phosphorsaure Natron-Strontianerde. Die Zusammensetzung war:

		Sauerstoff.
Strontianerde	53,44	8,25
Natron	10,19	2,59
Phosphorsäure	34,61	19,39
Wasser	1,72	1,53
	99,93.	

Die nach der Formel $\dot{Na} + 2\dot{Sr} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ zusammengesetzte Verbindung besteht in 100 Theilen aus

Strontianerde	50,19
Natron	15,15
Phosphorsäure	34,66
	100,00.

Die untersuchte Verbindung entspricht sehr annährend einer Zusammensetzung von 2 Atomen $\dot{Na} + 2\dot{Sa} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ und einem Atom $\dot{H} + 2\dot{Sr} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$; eine solche wäre in 100 Theilen zusammengesetzt aus

Strontianerde	52,07
Natron	10,47
Phosphorsäure	35,95
Wasser	1,51
	100,00.

Phosphorsaure Kali-Baryterde. Diese Verbindung scheint durch Behandlung mit Wasser mehr, als jede der bis jetzt beschriebenen Verbindungen zersetzt zu werden. Bei der Untersuchung wurden erhalten:

		Sauerstoff.
Baryterde	70,23	7,34
Kali	1,55	0,26
Phosphorsäure	26,95	15,10
Wasser	2,36	2,09
	101,09.	

Eine nach der Formel $\dot{K} + 2\dot{B}a + \overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot\cdot}{P}}$ zusammengesetzte Verbindung besteht aber in 100 Theilen aus

Baryterde	56,33
Kali	17,36
Phosphorsäure	26,31
	100,00.

Aehnliche mit der Formel $\dot{N}a + 2\dot{B}a + \overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot\cdot}{P}}$ nicht überein- stimmende Resultate wurden bei der Analyse der *phosphorsauren Natron-Baryterde* erhalten.

Phosphorsaure Kali-Talkerde. In 100 Theilen

		Sauerstoff.
Magnesia	28,45	11,01
Kali	22,15	3,75
Phosphorsäure	46,88	26,26
Wasser	2,52	2,23
	100,00.	

Die nach der Formel $\dot{K} + 2\dot{M}g + \overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot\cdot}{P}}$ zusammengetzte Verbindung ist folgende:

Magnesia	25,85
Kali	29,48
Phosphorsäure	44,67
	100,00.

Die phosphorsaure Natron-Talkerde zeigt einen Wassergehalt von 8 p. C.; die Zusammensetzung der dargestellten Verbindung stimmte nicht mit der Formel $\dot{N}a + 2\dot{M}g + \overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot\cdot}{P}}$ überein.

Phosphorsaure Lithion-Kalkerde. Die Zusammensetzung war

Kalkerde	41,53	11,76
Lithion	9,03	4,98
Phosphorsäure	50,69	28,39
	101,25.	

Eine nach der Formel $\dot{L}i + 2\dot{C}a + \overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot\cdot}{P}}$ zusammengesetzte Verbindung enthält in 100 Theilen

Kalkerde	39,58
Lithion	10,22
Phosphorsäure	50,20
	100,00.

Der Verfasser bemerkt, dass die Eigenschaft des kohlen-

sauren Lithions, beim Schmelzen im Platintiegel denselben etwas anzugreifen, auf die man unmittelbar nach der Entdeckung des Lithions einen grossen Werth legte, und dadurch mit Sicherheit das Lithion von den anderen feuerbeständigen Alkalien unterscheiden zu können glaubte, daher rühre, dass das kohlensaure Lithion bei starkem und anhaltendem Glühen etwas Kohlensäure verliere, und dass das Lithion im Augenblicke des Freiwerdens die Oxydation des Platins veranlasst und sich mit dem Oxyde auf gleiche Weise, wie diess beim Kali oder Natron der Fall ist, verbindet.

Arseniksaure Kali-Talkerde. Getrocknete arseniksaure Ammoniak-Talkerde wurde so lange erhitzt, dass man annehmen konnte, alles Wasser und Ammoniak sei aus ihr entfernt. Sie wurde darauf mit einem Atom kohlensaurem Kali gut gemengt und in einem Porcellantiegel stark geglüht. Die geglühte Masse wurde mit Wasser ausgekocht und mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen. In der abfiltrirten Flüssigkeit war eine grosse Menge Arseniksäure zu entdecken. Der lange ausgewaschene Rückstand gab mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, eine starke Kohlensäureentwickelung; die Lösung aber mit Ammoniak übersättigt, erzeugte einen starken Niederschlag von arseniksaurer Ammoniak-Talkerde. Ein anderer Theil der Lösung, mit Platinchlorid und Alkohol versetzt, brachte nur einen sehr geringen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid hervor.

Arseniksaure Natron-Magnesia. Die auf ähnliche Weise, wie die vorhergehende Verbindung dargestellte Substanz gab in 100 Theilen:

		Sauerstoff.
Magnesia	24,28	9,40
Natron	11,50	2,94
Arseniksäure	57,52	19,97
Wasser	6,70	
	100,00.	

Die nach der Formel $\dot{Na} + 2\dot{Mg} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$ berechnete Zusammensetzung ist in 100 Theilen:

Magnesia	22,02
Natron	16,62
Arseniksäure	61,36
	100,00.

XII.
Ueber Entglasung.

Splittgerber bestätigt (Poggend. Annal. LXXVI, 366) die Ansicht von Fournet, dass man unkrystallinische und krystallinische Entglasungen zu unterscheiden habe, und dass beide das Resultat von verschiedenen, neu entstandenen Verbindungen sind, deren Bildung durch verschiedene Temperaturgrade und deren Dauer bedingt werde. Dasjenige Glas, das viel Kalkerde und Thonerde enthält, wie z. B. das gewöhnliche grüne Glas ist am meisten zur Entglasung geneigt und nimmt am leichtesten ein krystallinisches oder strahliges Gefüge an. Der Verf. wendete zu seinen Versuchen gewöhnlich ein reineres Glas an; er setzte Glasstücke in einem thönernen Gefässe zu oft wiederholten Malen einem achtstündigen Feuer aus, das übrigens kaum bis zur Weissglühhitze stieg, und welche dann stets mit dem Ofen erkalteten. Das dazu genommene Glas war Spiegelglas und bestand nach der Analyse aus:

Kieselerde	61,30	worin 31,82 O		
Kali	21,52	4,26	7,64 × 4 =	30,46
Kalkerde	11,63	3,30		
Bleioxyd	1,20	0,08		
Thonerde	1,35	0,63	× 2 =	1,26.

Beim ersten Erwärmen war keine Veränderung zu bemerken, erst beim zweiten bemerkt man eine geringe Entglasung an der ganzen Aussenseite des Stücks; diese Entglasung nimmt bei jeder Wiederholung des Erwärmens zu und giebt endlich eine vollkommen undurchsichtige Masse, in der keine krystallinische Struktur wahrzunehmen ist. Das Glas ist in eine porcellanartige Masse verwandelt, in welcher sich nach aussen zu eine schichtenweise Zunahme der Entglasung angedeutet findet. Der Bruch ist nach der Oberfläche zu eben, nach dem Innern aber feinsplittrig. Der muschlige Bruch ist ganz verschwunden und der Glasglanz hat sich in Wachsglanz verwandelt. Bei den Entglasungsversuchen ist eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung, die in der Verflüchtigung einer geringen Menge des im Glase enthaltenen Alkalis ihren Grund hat, nicht zu vermeiden. Ein Stück Glas verlor nach dreimaligem Aufwärmen in einer achtstündigen starken Rothglühhitze 0,404 p. C. Das specifische

Gewicht des durchsichtigen Kaliglases, das 2,571 war, fand sich zu 2,562 reducirt. Die directe Veranlassung zu dem Undurchsichtigwerden des Glases ist aber nicht in dem Verluste von Alkali zu suchen, da man durchsichtiges Glas mit weit geringerem Alkaligehalt darstellen und übrigens auch die entglaste Masse ohne weiteren Zusatz zu gutem Glase wieder umschmelzen kann. Die Ursache ist aber in einer Umlegung der Atome zu anderen undurchsichtigen aber nicht immer krystallinischen Verbindungen in der erweichten Masse zu suchen, während diess beim schnelleren Erkalten im Glase verhindert wird.

Als ein Gemenge von

100 Th. Kieselerde
50 Th. reiner zerfallener Soda
25 Th. zerst. Kalkerde

in einem kleinen Tiegel in einen Spiegelglas-Schmelzofen geschmolzen und darin sehr langsam erkalten gelassen worden war, fand sich auf dem guten Glase eine undurchsichtige 6—7 Millim. dicke, feine, unebene Kruste von Wachsglanze und theils ebenem, theils splittrigem Bruche. Beim ersten Anblicke zeigte sich keine Krystallisation. Nach der Oberfläche hin war sie zur Hälfte undurchsichtiger und ganz porcellanartig, nach unten aber weniger undurchsichtig und weiss. Beide Schichten lassen sich nicht trennen, sondern gehen wolkenartig in einander über. Der Unterschied dieser beiden undurchsichtigen Schichten besteht darin, dass man in der oberen durch die Lupe eine Zusammenhäufung von ganz kleinen Krystallen bemerkt. Hier hat man also eine unkrystallinische und eine krystallinische Entglasung zusammen. Das spec. Gew. des Glases war 2,485, das der Kruste 2,503. Ungeachtet des auffallenden physikalischen Unterschiedes geben die Analysen keinen bedeutenden Unterschied zwischen beiden. Das Glas, das nach der oben angegebenen Zusammensetzung aus

100,00 Kieselerde
29,29 Natron
14,07 Kalkerde

hätte bestehen müssen, gab bei der Analyse des durchsichtigen Theiles:

75,73 $\dddot{\text{Si}}$	worin 39,31 O	oder 100,00 $\dddot{\text{Si}}$
13,18 $\dot{\text{Na}}$	3,40	17,40 $\dot{\text{Na}}$
9,58 $\dot{\text{Ca}}$	2,70	12,65 $\dot{\text{Ca}}$
1,51 $\overline{\dddot{\text{Al}}}$	0,70	1,99 $\overline{\dddot{\text{Al}}}$
	$6,8 \times 6 = 40,8$	

hierbei hatten sich demnach 11,89 Th. oder 40 p. C. des angewendeten Natrons verflüchtigt.

Die Analyse der entglasten Kruste gab:

76,27 $\dddot{\text{Si}}$	worin 39,63 O	oder 100,00 $\dddot{\text{Si}}$
13,06 $\dot{\text{Na}}$	3,37	17,12 $\dot{\text{Na}}$
9,32 $\dot{\text{Ca}}$	2,66	12,21 $\dot{\text{Ca}}$
1,35 $\overline{\dddot{\text{Al}}}$	0,63	1,77 $\overline{\dddot{\text{Al}}}$
	$6,66 \times 6 = 39,96.$	

Zur Vergleichung hatte der Verf. zugleich mit jenem Natronglase einen Tiegel mit Kaliglas, zusammengesetzt aus:

100 Th. Kieselerde
60 Th. Pottasche
35 Th. zerfallener Kalkerde

jener langsamen Erkaltung ausgesetzt; das Glas war aber vollkommen gut und durchsichtig geblieben und es zeigte sich keine Spur von Entglasung.

Als ein aus

100 Kieselerde
50 reiner zerfallener Soda
12,5 zerfallener Kalkerde

geschmolzenes Glas in einem kleinen Ofen abkühlte, fanden sich aus dem guten Glase rundliche, undurchsichtige, weisse Körner ausgeschieden, die im Innern porcellanartig erschienen.

In einer unreinen, grünlichen aber durchsichtigen Glasmasse oder vielmehr Glasschlacke, die sich auf den Boden eines Glasofens angesammelt hatte, fanden sich undurchsichtige, weisse, linsenförmige Körner ausgeschieden, die deutlich die Tendenz zu einer regelmässigen Krystallbildung zeigten; die Analyse dieser Krystalle gab:

$$\begin{array}{rlrl}
69{,}34 & \dddot{Si} \text{ worin} & 36{,}00 & O \\
13{,}94 & \dot{K} & 2{,}36 & \multirow{2}{*}{$\Big\}\ 5{,}57 \times 6 = 33{,}42$} \\
11{,}31 & \dot{Ca} & 3{,}21 & \\
5{,}41 & \dddot{\bar{Al}} & 2{,}52 & \qquad\qquad\quad\ \ 2{,}52 \\
 & & & \qquad\qquad\quad\ \ \overline{35{,}94.}
\end{array}$$

Das reine Glas hat also hierbei viel von seinem Alkali verloren und viel Thonerde aufgelöst.

Eine andere Art Entglasung zu erhalten, wobei sich deutliche Krystallisation zeigte, bestand darin, dass, nachdem das Glas gut geschmolzen war, 5—6 Stunden lang nicht weiter geschürt wurde; die Temperatur sank dadurch bedeutend und aus mehreren Glasmischungen schieden sich feine, nadelförmige, schneeflockenähnliche Krystalle aus, die aber wieder verschwanden, sobald das Feuer verstärkt wurde. Bisweilen wurde auch die ganze Masse weiss, undurchsichtig und steif, bei erhöhter Hitze wieder durchsichtig und flüssig. Diese Erscheinung beobachtete der Verf. nur bei kalkhaltigem Glase, wie z. B. bei folgenden Sätzen:

100 Th. Kieselerde, 40 Th. Soda, 10 Th. kohlens. Kalkerde
100 Th. Kieselerde, 45 Th. Soda, 15 Th. kohlens. Kalkerde

wogegen sich Glas aus 100 $\dddot{Si}$, 45 Th. Soda und 10 Th. Kalkerde bei Verminderung der Hitze nicht trübte. Mit Pottasche dargestelltes Glas verträgt in dieser Hinsicht einen weit grössern Zusatz von Kalkerde.

Schliesslich zeigt Splittgerber, dass der Verlust an Alkali durch Verdampfung von mehreren zusammenwirkenden Umständen abhängig ist, nämlich von der Zusammensetzung der Masse, vom Hitzgrade und von der Dauer desselben. Es bestätigt sich, dass Natron leichter als Kali verdampft. Diese Versuche geben auch in technischer Beziehung einigen Aufschluss und zeigen, dass man im Glase andere Verhältnisse als im Satze hat.

XIII.
Notiz über das Chloroform.

Von

Soubeiran und ***Mialhe.***

(Journ. de pharm. et de chim. XVI, 5.)

Man verkauft im Handel unter dem Namen *Chloroform* zwei Produkte, die, obgleich auf verschiedene Weise dargestellt, doch als identisch betrachtet und demzufolge einander substituirt werden. Nichtsdestoweniger zeigen diese beiden Flüssigkeiten beträchtliche Verschiedenheiten; die eine derselben, die durch die Einwirkung von unterchlorigsaurem Kalk auf Alkohol entsteht, besitzt alle Eigenschaften des Chloroforms, wie sie der eine von uns angegeben hat; wir wollen diese Flüssigkeit *normales Chloroform* nennen. Die andere, die durch die Einwirkung von unterchlorigsaurem Kalk auf Holzgeist entstanden ist, unterscheidet sich wesentlich von der ersteren; wir glaubten daher, um die Ursache dieses Unterschieds zu erforschen, eine vergleichende Untersuchung dieser Flüssigkeiten anstellen zu müssen.

Das aus dem Holzgeist erhaltene Chloroform, das wir vor der Hand *Methyl-Chloroform* nennen wollen, besitzt zwar scheinbar alle physikalischen Eigenschaften des normalen Chloroforms, zeigt aber einen von diesem durchaus verschiedenen, nicht lieblichen, sondern brenzlichen und widrigen Geruch. Sein specifisches Gewicht ist geringer, als das des gewöhnlichen Chloroforms: während die Dichtigkeit des letztern 1,496 beträgt, ist die des erstern 1,413. Sein Siedepunkt scheint ebenfalls niedriger zu sein. Das Einathmen endlich des Methyl-Chloroforms bewirkt ein allgemeines Unwohlsein, das sich vorzüglich durch Schwere des Kopfes, anhaltende Uebelkeit und zuweilen durch Erbrechen äussert. Diese Unterschiede machten in uns den Gedanken rege, dass beide Flüssigkeiten nicht gleich zusammengesetzt, oder dass die Eigenschaften der einen durch irgend eine beigemengte fremde Substanz maskirt sein möchten.

Nach der ersteren Hypothese konnte man glauben, dass das Chloroform, das nicht demselben chemischen Typus wie der Alkohol angehört, und das durch die energische Einwirkung des unterchlorigsauren Kalkes entsteht, je nach dem man Alkohol

oder Holzgeist angewendet hat, nicht ein und derselbe Körper sei. Es könnte der Fall sein, dass der Unterschied von einer mehr oder minder starken Condensation des Methyls herrührte, das man in beiden Arten des Chloroforms annimmt. Deshalb analysirten wir diese Produkte und führen die Resultate der Analyse weiter unten an. Die zweite Hypothese setzt die Identität beider, aus dem Alkohol und aus dem Holzgeist gebildeten Flüssigkeiten voraus. Die Differenz würde in diesem Falle von einem fremden Körper herrühren. Diese Ansicht war die bei weitem begründetere. In der That, als wir das Methyl-Chloroform durch wiederholte Destillation über Chlorcalcium zu rectificiren suchten, fanden wir, dass das als Rückstand im Wasserbade zurückbleibende Salz, eine gewisse Menge eines eigenthümlichen Oeles beigemengt enthielt, welches durch Waschen mit Wasser isolirt werden konnte. Durch wiederholte Rectificationen erhielten wir eine ansehnliche Menge dieses Oeles, dessen Quantität zuweilen 30 Grm. in 500 Grm. des käuflichen Chloroforms beträgt.

Dieser neue Körper ist flüssig und von ölartiger Consistenz. Anfänglich gelb, wird derselbe durch einfaches Rectificiren farblos. Er ist von brenzlichem, ganz eigenthümlichem Geruche, der die Ursache des eigenthümlichen Geruches des Methyl-Chloroforms ist. Er ist leichter als Wasser. Dieser Körper beginnt bei 85° überzudestilliren, der Siedepunkt steigt aber bis auf 133° Dieses Steigen der Temperatur deutete auf ein Gemenge von mehreren Verbindungen. Dieses ungleichartige Oel lässt sich leicht entzünden und brennt mit heller, russender Flamme. Die Gegenwart des Chlors unter den Verbrennungsprodukten zeigt an, dass das Chlor ein constituirender Bestandtheil dieser Verbindung sei.

Obgleich das Chloroform, das uns dieses Oel gegeben hatte, mehreremale rectificirt worden war, zeigte dasselbe doch immer noch den characteristisch brenzlichen Geruch. Wir suchten deshalb nach irgend einer chemischen Reaction, die ohne Einwirkung auf das Chloroform, doch das darin enthaltene Oel abschied oder zerstörte. Nach einigen Versuchen zeigte sich die Schwefelsäure als zu diesem Zwecke passend; dieselbe bewirkte in dem noch unreinen Chloroform eine rothbraune Färbung, die um so intensiver ist, je mehr von dem Oel in dem Gemenge

war. Die Färbung rührt von der Verkohlung und Zerstörung des Oeles her, so dass bei Destillation des unreinen Chloroforms mit einer gewissen Menge concentrirter Schwefelsäure ein Produkt erhalten wurde, das durchaus keinen brenzlichen Geruch mehr zeigte.

Dieses so gereinigte Chloroform wurde analysirt und seine Eigenschaften mit denen des normalen Chloroforms verglichen.

Die Analyse, der Siedepunkt, das specifische Gewicht im flüssigen und dampfförmigen Zustande stimmten vollkommen mit einander überein und wir fanden, dass nur eine einzige Art von Chloroform existirt, und dass das aus dem Holzgeist entstandene sich in keiner Beziehung von dem mit Alkohol bereiteten unterscheidet, wenn das erwähnte Oel vollständig abgeschieden worden ist. Es muss jedoch bemerkt werden, dass eine vollständige Abscheidung dieses Oeles nicht ausgeführt werden konnte; die Gegenwart desselben zeigte sich besonders bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes des Dampfes. Nach vollendeter Destillation zeigte die Retorte deutlich den charakteristischen Geruch dieses Oeles. Die letzten Spuren des Körpers widerstehen selbst der längeren Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure und lassen sich nicht entfernen.

Nachdem bewiesen war, dass nur die Gegenwart eines chlorhaltigen Oeles in dem mit Holzgeist dargestellten Chloroform die Verschiedenheit von den andern, mittelst Alkohol erzeugten, bewirkte, untersuchten wir, ob sich nicht auch bei der letztern Art ein ähnliches Oel erzeuge. Der Versuch bestätigte unsere Vermuthungen. Das rohe Chloroform wurde Anfangs mit Wasser, dann mit kohlensaurem Natron gewaschen, einige Zeit über geschmolzenem Chlorcalcium stehen gelassen, filtrirt und zuletzt aus dem Wasserbade destillirt. In der Retorte blieb ein flüssiger aromatischer Körper zurück, dessen Geruch aber von dem des Chloroforms verschieden war. Die Menge desselben war äusserst gering. Sie betrug ungefähr 40 Grm. auf 20 Kilogramme Chloroform.

Dieses Oel unterscheidet sich wesentlich von dem aus dem Methyl-Chloroform erhaltenen. Es ist schwerer als Wasser, von eigenthümlichem, scharfem, durchdringendem Geruche. Bei einem Versuche den Siedepunkt zu bestimmen fanden wir, dass dieses Oel eben so wie das andere ein Gemenge mehrerer Verbin-

dungen war. Das Thermometer zeigte bei dem Beginnen des Siedens 68°, der Siedepunkt steigerte sich aber bis auf 117°. Alle diese Verbindungen sind chlorhaltig, wie wir uns bei der Prüfung der Verbrennungsprodukte überzeugten. Obgleich alle diese Körper nicht direkt analysirt wurden, so deutet doch Alles darauf hin, dass sie als Uebergänge vom Chloroform zu einem bekannten Chlorkohlenstoff zu betrachten sind.

Aus Vorstehendem folgt, dass das mittelst Holzgeist dargestellte Chloroform nicht vollkommen von seinem brenzlichen Geruch befreit werden kann, und deshalb nicht zum Einathmen benutzt werden darf. Die Gegenwart dieses chlorhaltigen Oeles selbst in dem mittelst Alkohol bereiteten Chloroform hat einen merklichen Einfluss auf den Körper. Demselben muss die öfters zu bemerkende Uebelkeit und darauf folgendes Erbrechen nach dem Einathmen des Chloroforms zugeschrieben werden.

Deshalb ist es unumgänglich nothwendig, das Chloroform durch Destillation zu rectificiren und es dadurch von dem fremden Körper zu trennen; die Destillation muss ein wenig vor dem Ende der Destillation unterbrochen werden, damit der das Chloroform verunreinigende Körper in der Retorte zurückbleibt.

Schliesslich erwähnen wir noch einer physikalischen Eigenschaft des Chloroforms, die bis jetzt unbeachtet geblieben ist, wir meinen die des Festwerdens bei der freiwilligen Verdunstung. Bringt man Chloroform auf ein doppeltes Filter, so geht der grösste Theil der Flüssigkeit durch das Filter durch, während ein anderer Theil an den Wandungen des Filters bei dem Verdunsten eine solche Kälte erzeugt, dass sich weisse, seidenglänzende Schuppen bilden, die einige Augenblicke lang fest bleiben. Diese Eigenschaft einer Flüssigkeit, nur durch freiwillige Verdunstung fest zu werden, ist nur noch bei der Blausäure bekannt.

Aus vorstehender Notiz folgt,

1) dass das mittelst Holzgeist erhaltene Chloroform mit dem eigentlichen Chloroform identisch ist;

2) dass die Reinigung des Methyl-Chloroforms zu viel Schwierigkeiten darbietet, als das dasselbe dem normalen Chloroform substituirt werden könnte;

3) dass bei der Bereitung des Chloroforms sich stets eine gewisse Quantität eines chlorhaltigen, brenzlichen Oeles erzeugt,

dessen Wirkung auf den thierischen Organismus ausserordentlich nachtheilig ist;

4) dass das Chloroform von diesem chlorhaltigen Oele dadurch befreit werden kann, dass man die Destillation bei der Rectification nicht zu lange fortgesetzt.

XIV.
Ueber Gerbsäure.

Von

G. Mulder.

(Scheikundig. Onderzoek. IV. Deel; p. 639).

Man nimmt allgemein für die Zusammensetzung der Eichengerbsäure die Formel

$$C_{18}H_5O_9 + 3HO$$

an. Aus folgender Untersuchung geht aber hervor, dass diese Säure die Formel

$$C_{28}H_9O_{17} + HO$$

hat und folglich mit der Gallussäure isomer ist.

Pelouze machte vor längerer Zeit die Entdeckung, dass Eichengerbsäure, von der ich überhaupt hier nur spreche, eben so wie die Gallussäure in der Wärme zersetzt werde. Erhitzt man Gerbsäure bei allmählich steigender Temperatur, so verliert dieselbe bei 120° ihr hygroskopisches Wasser; von dieser Temperatur an bis auf 180° bleibt sie unverändert, bei dieser Hitze aber beginnt die Zersetzung. Erhöht man die Temperatur bis auf 250°, so geht etwas saures Wasser über, es entwickelt sich Kohlensäure, und man erhält ein Sublimat, Pyrogallussäure, während ein schwarzer Stoff zurückbleibt, den Pelouze Melangallussäure nennt.

1,254 Grm. bei 120° getrockneter reiner Gerbssäure wurde in einem verschlossenen Probirglase erhitzt und das sich entwickelnde Gas über Quecksilber aufgefangen. In der Glocke befanden sich 84 Kubikcentimeter Luft bei 7° C. und 762 Millimeter. Nach dem Erhitzen, das viele Stunden lang fortgesetzt wurde, betrug die Menge des Gases, nachdem die gebildete Koh-

lensäure durch Kalilauge entfernt worden war, 88 Kubikcentimeter bei 7° C. und 761,5 Millimetern. Es hatten sich also ausser der Kohlensäure 4 Kubikcentimeter Gas aus 1,254 Grm. Gerbsäure bei 250° C. entwickelt.

Vollkommen rein ist die Gerbsäure nicht bekannt. Nach der Bereitungsweise von Pelouze bleibt in der Gerbsäure eine kleine Menge einer gefärbten Substanz, wahrscheinlich Mellangallussäure, von welcher aber die 4 Kubikcentimeter Gas nicht herrühren können, eben so wenig wie von möglicherweise beigemengter Gallussäure. Bei anderen Verunreinigungen von Gummi, Zucker und anderen Körpern halte ich mich nicht auf, da ich die angewendete Gerbsäure für rein genug halte. Die Zersetzungsprodukte von reiner Gerbsäure durch Wärme die 250° nicht übersteigt, sind nach Pelouze: Wasser, Kohlensäure, Pyrogallus- und Melangallussäure. Ich habe durch meine Untersuchungen diese Resultate bestätigt gefunden. Die Melangallussäure blieb zurück, Pyrogallussäure sublimirte und Kohlensäure und Wasser entweichen. Eine quantitative Bestimmmung dieser vier Zersetzungsprodukte ist mit vielen Schwierigkeiten verknüpft. Das Wasser, das ausgetrieben wird, löst Pyrogallussäure auf und vermindert die Quantität dieser letzteren; die Pyrogallussäure sublimirt ferner zum Theil in dem Gefäss, in welchem die Erhitzung der Gerbsäure vorgenommen wird, theils wird sie auch durch die entweichende Kohlensäure mit fortgerissen. Nach vielfachen vergeblichen Versuchen blieb mir kein anderer Weg übrig, als sorgfältig die Menge der Melangallussäure zu bestimmen, die aus genau bestimmter Menge von Gerbsäure zurückbleibt.

Was das Wasser anbelangt, das bei 250° entwickelt wird, so betrug die Menge desselben 0,324 Grm. aus 5,023 Grm. bei 120° getrockneter Gerbsäure, was 6,5 p. C. entspricht. Dieses Wasser reagirte sauer und enthielt etwas Pyrogallussäure aufgelöst. — Bei demselben Versuche waren nach beendigter Zersetzung 2,677 Grm. Mellangallussäure in dem Kolben zurückgeblieben, was 53 p. C. entspricht. Bei einem anderen Versuche erhielt ich aus 0,03 Grm. getrockneter Gerbsäure 3,53 Melangallussäure entsprechend 58 p. C.; Pyrogallussäure wurde dabei in reichlicher Menge erhalten, es war mir aber nicht möglich, genau die Menge derselben zu bestimmen.

Pyrogallussäure. Diese Säure hat die Eigenschaften und

die Zusammensetzung, wie sie von Pelouze gegeben worden sind.

0,477 Grm. gaben 0,999 CO_2 und 0,205 HO.

	Versuch.	Aequiv.	Theorie.
C	57,18	8	57,2
H	4,77	4	4,7
O	38,03	4	38,1

Melangallussäure. Die Zusammensetzung dieser Säure entspricht nach Pelouze der Formel $C_{12}H_3O_3 + HO$, was ich nicht bestätigt fand. Ich erhielt bei der Analyse folgende Resultate: (I und II rührten von verschiedenen Bereitungsweisen her):

I. 0,452 Grm. gaben 1,035 CO_2 und 0,135 HO.
II. a. 0,545 Grm. gaben 1,242 CO_2 und 0,160 HO.
b. 0,489 Grm. gaben 1,122 CO_2 und 0,141 HO.

	I.	II.	
		a.	b.
C	6,25	62,2	62,7
H	3,3	3,5	3,2
O	34,1	34,3	34,1

Durch Behandeln mit warmem Wasser konnte die Pyrogallussäure nicht völlig abgeschieden werden. Nachdem die Substanz mit Wasser behandelt, und bei 200° getrocknet worden war, gaben

0,538 Grm. 1,274 CO_2 und 0,137 HO.

C	64,8
H	2,9
O	32,3

Durch neues Erhitzen wurde noch etwas Pyrogallussäure abgeschieden.

Es wurde deshalb eine neue Quantität Gerbsäure so lange erhitzt, bis kein Sublimat mehr zu bemerken war.

0,538 Grm. dieser Substanz gaben 1,319 CO_2 und 0,111 HO.

C	67,0
H	2,3
O	30,7

Die letztere Substanz konnte als reine Melangallussäure angesehen werden. Mit Wasser gekocht gab sie an dasselbe weder Gerbsäure noch Pyrogallussäure ab; in Kalilauge löste sie sich beinahe vollständig auf und wurde aus der Lösung durch Salzsäure wieder niedergeschlagen. Diese Eigenschaften stimmen mit denen der Melangallussäure von Pelouze überein.

Der aus der Kalilösung durch Salzsäure erhaltene Niederschlag wurde ausgewaschen und zuletzt bei 220° getrocknet.

1,174 Grm. gaben 2,8735 CO_2 und 0,2724 HO.

C	66,8
H	2,6
O	30,6

Melangallussäure nach einer anderen Bereitungsweise gab nach dem Trocknen bei 150°

0,612 Grm. 1,495 CO_2 und 0,155 HO.

C	66,7
H	2,8
O	30,5

Dass dies wirklich die Zusammensetzung der reinen Melangallussäure war, geht aus folgendem Versuche hervor:

Gallussäure wurde auf dieselbe Weise wie Gerbsäure bei 250° erhitzt. Nach mehrstündigem Erhitzen blieb Melangallussäure zurück, die nicht vollkommen rein von Gallussäure war.

0,630 Grm. gaben 1,422 CO_2 und 0,134 HO.

C	61,6
H	2,4
O	36,0.

0,608 Grm. gaben 1,353 CO_2 und 0,130 HO.

C	60,8
H	2,4
O	36,8.

Durch Erhitzen der Melangallussäure, bis sich nichts mehr sublimirte, Auflösen in Kali, Fällen der Lösung durch Salzsäure, Auswaschen und Trocknen bei 140° wurde aus der Gallussäure eine Melangallussäure erhalten, welche vollkommen die Zusammensetzung der aus der Gerbsäure dargestellten hatte.

0,399 Grm. gaben 0,884 CO_2 und 0,098 HO.

	Aus Gallussäure.	Aus Gerbsäure.			Aequiv.	Theorie.
		ungereinigt.	gereinigt.			
C	66,0	67,0	66,8	66,7	40	66,3
H	2,7	2,3	2,6	2,8	10	2,8
O	31,3	30,7	30,6	30,5	14	30,9

Zur Bestimmung des Atomgewichtes der Melangallussäure wurde die aus der Gerbssäure dargestellte angewendet. Nur mit vieler Mühe gelang es, ein Salz derselben von constanter Zusammensetzung darzustellen. Die Säure wurde in Ammoniak gelöst überschüssiges neutrales salpetersaures Silberoxyd hinzugesetzt

und die Lösung mit Essigsäure vorsichtig gefällt. Der bei 140° getrocknete Niederschlag enthielt Ammoniak und Silberoxyd, besass Silberglanz und wurde deshalb nicht untersucht.

Ein anderer Theil Metagallussäure wurde mit Kali in der Wärme digerirt. Die Säure war hierbei im Ueberschusse. Nach mehrstündiger Digestion wurde die dunkle Flüssigkeit abfiltrirt, verdampft und der Rückstand bei 130° getrocknet.

0,327 Grm. gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,702 Grm. CO_2 und 0,070 HO.

0,918 Grm. gaben 0,208 KO, SO_3, entsprechend 0,1125 KO.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	Versuch.	Aequiv.		Theorie.
C	58,6	40	3004,80	58,7
H	2,4	10	124,80	2,4
O	26,8	14	1400,00	27,4
KO	12,2	1	588,90	11,5
			5117,54	100,0.

Aus vorstehenden Versuchen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1) Die Angabe von Pelouze, dass die Melangallussäure aus der Gerbsäure mit der aus der Gallussäure erhaltenen identisch ist, hat sich vollkommen bestätigt;

2) die Zusammensetzung der Melangallussäure ist $C_{40}H_{10}O_{14}$ und nicht so, wie sie von Pelouze angegeben worden ist.

Nachdem die Zusammensetzung der Melangallussäure festgestellt worden ist, fragt es sich, auf welche Weise diese Säure aus der Gerb- und Gallussäure entsteht. Beide Säuren können zugleich abgehandelt werden. denn:

$$\text{Gallussäure } C_7H_3O_5 \times 4 = C_{28}H_{12}O_{20}$$
$$\text{und Gerbsäure } = C_{28}H_{10}O_{18}$$
$$\overline{H_2\ O_2.}$$

Gallussäure kann sich einfach in Pyrogallussäure und Kohlensäure zersetzen, denn:

2 Aequiv. Gallussäure	$C_{14}H_6O_{10}$
Pyrogallussäure	$C_{12}H_6O_6$
Kohlensäure	$C_2\ \ O_4$
	$C_{14}H_6O_{10}$.

Wird die Temperatur bei der Zersetzung zu hoch gesteigert, so wird zugleich Melangallussäure gebildet:

2 Aequiv. Gerbsäure	$C_{56}H_{20}O_{36}$	
Melangallussäure	$C_{40}H_{10}O_{14}$	56 p. C.
Kohlensäure	$C_6 \; O_{12}$	20 „ „
Pyrogallussäure	$C_{10}H_5 \; O_5$	17 „ „
Wasser	$H_5 \; O_5$	7 „ „
	$C_{56}H_{20}O_{36}$	100 p. C.

Die Melangallussäure schliesst sich an die Humussäure in folgender Weise an:

Ulminsäure $= C_{40}H_{14}O_{12}$
Huminsäure $= C_{40}H_{12}O_{12}$
Geïnsäure $= C_{40}H_{12}O_{14}$
Mellangallussäure $= C_{40}H_{10}O_{14}$.

Gerbsäure, Gallussäure, Ellagsäure, Zucker.

Es ist bekannt, dass Gerbsäure, die längere Zeit mit Sauerstoff in Berührung war, in Gallussäure übergeführt wird, wobei sich stets eine gewisse Menge Ellagsäure bildet. Letztere Säure bildet sich nach Erdmann neben Gallussäure in reichlicher Menge, wenn man Galläpfel gähren lässt. — Pelouze hat die Beobachtung gemacht, dass während sich die Gerbsäure auf diese Weise umsetzt, eben so viel Kohlensäure sich entwickelt als Sauerstoff aufgenommen wird. Braconnot sah bei der Gährung der Galläpfel Alkohol sich bilden. In der Gerbsäure vorhandenem Zucker kann dieser Alkohol nicht zuzuschreiben sein, weil Gerbsäure bis auf 250° erhitzt, keine brenzlichen Produkte giebt, während Zucker schon bei 220° sich zersetzt. Pelletier fand, dass Gummi mit Gallussäure Leim fällt. Diese Beobachtung ist vollkommen richtig; der entstandene Niederschlag ist aber minder zusammenhängend als der mit Gerbsäure erzeugte. Ueberdiess giebt es viele Körper, wie z. B. die sogenannten künstlichen Gerbstoffe, die unter dem Einflusse von Salpetersäure entstanden sind, welche Leim fällen; wir müssen daher die Vorstellung aufgeben, dass die Gerbsäure aus Gallussäure und Gummi bestehe. Gummi wird auch schon bei 180° in brenzliche Produkte verwandelt.

Einwirkung von Säuren auf Gerbsäure.

Bei gewöhnlicher Temperatur schlagen Schwefelsäure, Salzsäure und einige andere Säuren die Gerbsäure aus ihren Lösungen

nieder. In der Wärme wird dieser Niederschlag wieder aufgelöst und nach längerer Digestion in der Siedehitze findet man, dass sich beim Abkühlen eine grosse Menge Gallussäure krystallinisch abscheidet, während sich in der Flüssigkeit keine Gerbsäure mehr befindet. Bei dieser Umwandelung scheidet sich ein brauner Körper aus, woraus verschiedene Chemiker den Schluss zogen, dass die Gallussäure fertig gebildet in der Gerbsäure enthalten sei. Für diese Annahme ist aber nicht *ein* triftiger Grund vorhanden. Denn digerirt man eine abgewogene Menge getrockneter Gerbsäure mit Salzsäure und Wasser bei 100°, so dass alle Luft abgeschlossen ist, so wird nur sehr wenig braune Substanz gebildet und es findet sich die ganze Menge Gerbsäure in Gallussäure umgewandelt. Nach dieser Umwandelung kann man die Salzsäure verdampfen, ohne dass eine Veränderung der Gallussäure stattfindet. Schwefelsäure wirkt auf dieselbe Weise; Salzsäure ist aber vorzuziehen, weil dieselbe verdampft werden kann.

Einwirkung der Alkalien auf Gerbsäure, Gallussäure und Ellagsäure.

Diese drei Körper werden durch Alkalien stark angegriffen und zersetzt. Die beiden ersteren geben eine rothe Färbung, sobald dieselben mit überschüssigem Alkali in Berührung kommen. Der hierbei entstehende rothe Körper ist nach Büchner (Ann. d. Chem. u. Pharm. LIII, S. 371) *Tannoxylsäure*; er fand für die Formel derselben in der Bleiverbindung:

$$C_{15}H_5O_{11} + 3PbO.$$

Nach Merklein und Wöhler erleidet Ellagsäure unter dem Einflusse der Alkalien eine ähnliche Veränderung. Die Lösung wird blutroth und es scheiden sich aus ihr nach einiger Zeit schwarzblaue Krystalle ab, welche eine Säure, die *Glaucomelansäure* $C_{12}H_2O_6$, enthalten. Diese Säure unterscheidet sich von der Ellagsäure durch C_2O. Kocht man nach Büchner Gerbsäure mit Kali, so bildet sich eine Menge Gallussäure, die ungefähr der Menge der angewendeten Gerbsäure entspricht. Diese Gallussäure ist aber gefärbt. Durch Säuren lässt sich daraus ein dunkler Körper niederschlagen, der den Namen *Tannomelansäure* $C_{14}H_4O_7$ erhielt.

Die Entstehung der Tannoxylsäure $C_{15}H_5O_{11}$ aus der Gerbsäure lässt sich durch folgendes Schema erklären:

2 Aequiv.	Gerbsäure	$C_{56}H_{20}O_{36}$	+ 24 O aus der Luft
3 „	Tannoxylsäure	$C_{45}H_{15}O_{33}$	
11 „	CO_2	$C_{11}\ O_{22}$	
5 „	Aq	$H_5\ O_5$	
		$C_{56}H_{20}O_{60}$.	

Ist die Zusammensetzung der Tannomelansäure $= C_{14}H_4O_7$, so geschieht ihre Bildung möglicherweise folgendermassen:

3 Aequiv.	Tannoxylsäure	$C_{45}H_{15}O_{33}$	+ 22 O
2 „	Tannomelansäure	$C_{28}H_8\ O_{14}$	
17 „	CO_2	$C_{17}\ O_{34}$	
7 „	Aq	$H_7\ O_7$	
		$C_{45}H_{15}O_{55}$.	

Wassergehalt der Gerbsäure. Die Gerbsäure ist eine hygroskopische Substanz; um sie von dem hygroskopischen Wasser zu befreien, muss man dieselbe lange Zeit in einem Strome trockner Luft bei 120° erhalten. Sie hat dann die Formel $C_{28}H_9O_{17} + HO$. Mit Bleioxyd und Wasser gemengt verlor sie bei drei Versuchen 2,98; 3,04 und 2,93 p. C. Wasser. Die angegebene Formel verlangt 2,8 p. C. Wenn man Ammoniak über Gerbsäurehydrat leitet und das überschüssige Ammoniak durch einen Strom trockner Luft entfernt, so erhält man die Verbindung $C_{28}H_9O_{17}, NH_4O + 3NH_3$. Bei 100° wird diese Verbindung braun und hat dann die Formel $C_{28}H_7O_{15} + NH_4O$; bei 120° getrocknet, ist sie $C_{28}H_4O_{16}, NH_4O$.

Aequivalent der Gerbsäure. Zur Bestimmung des Aequivalentes der Gerbsäure bediente sich Berzelius des Bleisalzes, das er darstellte, indem er neutrales essigsaures Bleioxyd in eine Lösung von Gerbsäure tröpfelte und den Niederschlag bei 100° trocknete. Er fand in diesem Niederschlage 34,21 p. C. Bleioxyd. Damit stimmt auch die Analyse des Bleisalzes von Pelouze überein. Ich erhielt unter verschiedenen Umständen folgende fünf Bleioxydsalze, die alle bei 120° getrocknet worden waren.

$2\ (C_{28}H_9O_{17}) + 3PbO$
$C_{28}H_9O_{17} + 2PbO$
$C_{28}H_9O_{17} + 3PbO$
$C_{28}H_9O_{17} + 4PbO$
$C_{28}H_9O_{17} + 5PbO$.

Verbindungen von Gerbsäure mit Leim, Eiweiss und Proteïn.

Leim giebt mit Gerbsäure eine Verbindung, die aus 100 Theilen Leim und 134—135,6 Th. Gerbsäure besteht. Die Formel:

$$3(C_{13}H_{10}N_4O_5) + 2(C_{28}H_9O_{17})$$

verlangt 134 Th. Gerbsäure auf 100 Th. Leim.

Eiweiss geht mit Gerbsäure eine ähnliche, aus 3 Aequiv. Eiweiss und 2 Aequiv. Gerbsäure bestehend ein. *Proteïn* giebt dieselbe Verbindung und ausserdem eine andere aus 1 Aequiv. Proteïn und 2 Aequiv. Gerbsäure bestehende.

XV.

Ueber die Einwirkung von Phosphorsäure auf Cholesterin.

Durch Behandeln von Cholesterin mit concentrirter Phosphorsäure in der Siedehitze erhielt Zwenger (Ann. d. Chem. und Pharm. LXIX, 347.) zwei Kohlenwasserstoffe, das [a] und das [b]Cholesteron. Durch siedenden Alkohol lassen sich beide Körper von einander trennen. Die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigten Krystalle von [a]*Cholesteron* bilden gerade rhombische, mit zwei Flächen zugeschärfte, farblose, durchsichtige, starkglänzende Säulen, die schon bei 68° zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit schmelzen. Bei höherer Temperatur lässt sich das [a]Cholesteron fast unverändert überdestilliren. Angezündet brennt es mit russender Flamme. In Wasser ist es unlöslich, von Alkohol wird es in der Kälte nur wenig, in der Siedehitze weit leichter gelöst, beim Erkalten krystallisirt es grösstentheils heraus. In Aether, ätherischen und fetten Oelen ist es sehr löslich. Es ist geruch- und geschmacklos, und leichter als Wasser. Die Analyse gab im Mittel 87,70 Theile Kohlenstoff und 12,12 Theile Wasserstoff. – Der Rückstand der vom Alkohol nicht gelöst wurde, wird mit Aether ausgekocht; die ätherische Lösung scheidet beim Erkalten das [b]*Cholesteron* als weisse, schwach glänzende krystallinische Masse ab; dieser Körper löst sich in Aether selbst in der Wärme nur schwer, in Al-

kohol kaum, und in Wasser gar nicht. Er schmilzt bei 175° und erstarrt beim Erkalten zu einer durchscheinenden, krystallinischen, spröden Masse. Bei höherer Temperatur lässt er sich nicht ohne theilweise Zersetzung überdestilliren. Er brennt mit russender Flamme. Die Analyse gab im Mittel 87,70 Th. Kohlenstoff und 12,04 Th. Wasserstoff.

XVI.
Ueber die Electrolyse organischer Verbindungen.

Kolbe theilt (Ann. d. Chem. u, Pharm. LXIX, 260.) über die Electrolyse der Baldriansäure Folgendes mit. Freie Baldriansäure leitet gleich der Essigsäure den galvanischen Strom schlecht. Leitet man, nachdem der Apparat, wegen dessen Beschreibung wir auf die Originalabhandlung verweisen, bis zu einer gewissen Höhe mit einer gesättigten Lösung des baldriansauren Kalis gefüllt worden ist, den durch 4 Elemente der Bunsen'schen Zink-Kohlenbatterie erzeugten galvanischen Strom hindurch, so findet an beiden Polen lebhafte Gasentwickelung statt; gleichzeitig scheiden sich an der Oberfläche der Flüssigkeit leichte, gewöhnlich schwach gelblich gefärbte Tropfen ab von angenehm ätherischem Geruche, die sich beim Schütteln mit der Flüssigkeit oder mit Kalilauge nicht wieder auflösen. Die entweichenden Gase enthalten als Hauptbestandtheil Wasserstoff, Kohlensäure und ein drittes, mit stark leuchtender Flamme brennendes Gas, das dem Gemenge einen eigenthümlichen Geruch verleiht. Das baldriansaure Kali wird dabei zum grössten Theil herauskrystallisirt. Als der Verfasser die Electroden schied, um die gebildeten Produkte isolirt auffangen zu können, ergab sich, dass an der Kathode ausser freiem Kali nur Wasserstoff auftrat, während alle übrigen Produkte an der Anode erschienen. — Das durch Abheben mittelst einer Pipette erhaltene ätherische Oel besitzt, nachdem es wiederholt mit Wasser geschüttelt worden war, folgende Eigenschaften. Es ist mit Alkohol und Aether

mischbar, in Wasser unlöslich, leichter als dieses, und von nicht unangenehmem, starkem ätherischem Geruche. Es löst Chlorcalcium in geringer Menge auf, und zwar in der Kälte mehr als in der Wärme. Das über Chlorcalcium getrocknete Oel beginnt bei 100° zu sieden, doch steigt der Siedepunkt allmählich bis zu 160°; die zuletzt übergehenden Produkte besitzen einen von dem zuerst übergehenden Produkt ganz verschiedenen Geruch. Dieses rohe Oel ist eine Mischung von zwei Substanzen, von denen die eine durch weingeistige Kalilösung unter Bildung von baldriansaurem Kali zersetzt wird. Die andere Substanz bildet eine klare farblose Flüssigkeit von sehr angenehm ätherischem Geruche und fadem, unangenehm brennendem Geschmacke. Sie ist mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar, in Wasser unlöslich und wird dadurch aus der alkoholischen Lösung leicht abgeschieden. Sie siedet constant bei 180°, ist sehr entzündlich und brennt mit stark leuchtender Flamme. Sie löst Chlorcalcium auf, doch in geringerer Menge als das ungereinigte Oel. Ihr spec. Gewicht = 0,694, das ihres Dampfes = 4,053. Die Resultate der Verbrennung führten zu der Formel C_8H_9. Diese Verbindung besitzt demnach die Zusammensetzung des hypothetischen Radicals des noch unbekannten, der Buttersäure zugehörigen Alkohols C_8H_9O, HO, oder desjenigen Radicals, welches wir in der Valeriansäure als Paarling mit C_2O_3 annehmen. Der Verf. nennt diesen Körper *Valyl*. Die Dampfdichte desselben betrug 4,053: die Theorie gab 3,9387. Das Valyl wird durch Sauerstoff und Jod nicht verändert, Chlor, Brom und Salpetersäure bilden aber mit demselben Substitutionsprodukte; die Eigenschaften der durch Salpetersäure entstandenen Produkte lassen vermuthen, dass dieselben aus einem Gemenge von Buttersäure und Nitrobuttersäure $C_6\left\{\begin{matrix}H_6\\CNO_4\end{matrix}\right\}C_2O_3$ bestehen. Die Umwandlung des Valyls in Buttersäure lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_8H_9 + 5\,O = HO(C_6H_7)\,C_2O_3 + HO.$$

Die Zersetzung der Baldriansäure in Valyl, Kohlensäure und Wasserstoff erklärt sich nach dem Schema:

$$HO.\,(C_8H_9)\,C_2O_3 = C_8H_9 + 2CO_2 + H,$$

wenn man die jedenfalls secundären mit auftretenden Produkte

unberücksichtigt lässt. Das an der Anode zu bemerkende Gas stimmt mit der von Berzelius *Ditetryl* genannten Verbindung überein, seine Formel ist C_4H_4. Die im rohen Oele mit dem Valyl vorkommende Flüssigkeit ist nach dem Verf. baldriansaures Valyloxyd. Die Bildung aller dieser Körper wird auf folgende Weise erklärt:

1) Die Zerlegung der Säure in Valyl und Kohlensäure

$$\underbrace{HO,\ (C_8H_9)C_2O_3}_{\text{Valeriansäure.}} + O = \underbrace{C_8H_9}_{\text{Valyl.}} + 2CO_2 + HO.$$

2) Die Zersetzung des Valyl in Ditetryl und Wasser

$$\underbrace{C_8H_9}_{\text{Valyl.}} + O = \underbrace{2C_4H_4}_{\text{Ditetryl.}} + HO,$$

3) durch eine direkte Oxydation des Valyls zu Valyloxyd, das sich in *statu nascenti* mit freier Baldriansäure verbindet:

$$\underbrace{C_8H_9}_{\text{Valyl.}} + O + \underbrace{(C_8H_9)C_2O_3}_{\text{Valeriansäure.}} = \underbrace{C_8H_9O.\ (C_8H_9)C_2O_3}_{\text{Baldriansaures Valyloxyd.}}.$$

Electrolyse der Essigsäure. Der Verf. fand, dass die Essigsäure eine ähnliche Zersetzung erleidet, wie die Baldriansäure.

$$\underbrace{HO.\ (C_2H_3)C_2O_3}_{\text{Essigsäure.}} = \underbrace{C_2H_3}_{\text{Methyl.}} + 2CO_2 + HO;$$

ausserdem bildete sich noch essigsaures Methyloxyd. Das bei der Zersetzung erhaltene Methyl stimmt völlig mit dem aus dem Cyanäthyl durch Zersetzung mit Kalium erhaltenen *Methyl* (Vergl. d. Journ. XLVI, 304) überein. Das Methyl unterscheidet sich von dem Grubengase, mit welchem es sonst grosse Aehnlichkeit besitzt, sehr bestimmt durch seine Auflöslichkeit in Alkohol, so wie auch durch sein Verhalten gegen Chlor im Uebermasse, wodurch das Methyl in Kohlensesquichlorid, Grubengas in Kohlensuperchlorid verwandelt wird.

XVII.

Ueber den Nutzen der pancreatischen Flüssigkeit bei der Verdauung.

Von

Cl. Bernard.

(Annal. de chim. et de phys. XXV, 474.)

Seit langer Zeit betrachten die Anatomen das Pancreas als eine Speicheldrüse des Bauches. Ohne Zweifel durch dieselbe Induktion und auf nicht genügende Versuche gestützt, haben in der jüngsten Zeit einige Physiologen der pancreatischen Flüssigkeit die Eigenschaften des Speichels zugeschrieben. Diese Vergleichung des Pancreas und der Speicheldrüsen ist aber falsch und sie erklärt keineswegs den Nutzen der pancreatischen Flüssigkeit bei den Verdauungserscheinungen.

In nachstehender Abhandlung nahm ich mir vor, auf experimentellem Wege nachzuweisen, *dass die pancreatische Flüssigkeit, ausschliesslich aller anderen Eingeweideflüssigkeiten, die Bestimmung hat, die neutralen, in den Nahrungsmitteln enthaltenen fetten Substanzen zu verdauen und dieselben auf diese Weise zur Absorption durch die Saugadern geschickt zu machen.*

Ehe ich in das Detail meiner Untersuchungen eingehe, will ich die verschiedenen Umstände angeben, welche die Eigenschaften der pancreatischen Flüssigkeit modificiren können, damit die später anzuführenden Resultate deutlicher werden und leichter wiederholt werden können.

I. Ueber die Ausscheidung der pancreatischen Flüssigkeit und über die Bedingungen der Secretion derselben.

Bis jetzt habe ich die pancreatische Flüssigkeit von vier und dreissig Hunden ausgeschieden. Das zu diesem Zweck angewendete Verfahren ist das zuerst von Magendie, dann von Tiedemann und Gmelin benutzte, welches wesentlich darin besteht, in das Hypochondrium rechts unter den Rippen einen Einschnitt zu machen, um das Duodenum und einen Theil des Pancreas bloss zu legen. Darauf isolirt man, so schnell als

möglich, den dicksten der beiden pancreatischen Gänge und befestigt in demselben ein silbernes Röhrchen; nachdem dies geschehen, bringt man das Pancreas und Duodenum in das Abdomen zurück, und näht die Wunde auf die Weise zu, dass das Ende der silbernen Röhre aussen befindlich ist, damit die pancreatische Flüssigkeit durch dieselbe abgelassen werden kann. An das Ende der Röhre befestigt man eine kleine Kautschukflasche, aus welcher vorher durch Zusammendrücken die Luft entfernt worden ist; indem diese Flasche ihre vorige Form wieder anzunehmen strebt, saugt sie die Flüssigkeit über. Dieser Apparat hält gewöhnlich zwei oder drei Tage; nach dieser Zeit fällt er mit dem Verbande ab. Die Hunde sterben niemals an dieser Operation, wenn sie geschickt gemacht worden ist. Die Wunde vernarbt leicht und der pancreatische Gang regenerirt sich sehr schnell.

Bei strenger Befolgung dieses Verfahrens habe ich bemerkt, dass die Menge der erhaltenen pancreatischen Flüssigkeit um so grösser ist, je schneller die Operation vor sich ging und je kürzere Zeit das Pancreas der Luft ausgesetzt war. Unabhängig aber von der Operationsmethode muss man noch die andern Bedingungen kennen. So geht während der Verdauung die Secretion der pancreatischen Flüssigkeit am reichlichsten vor sich, und zu dieser Zeit kann man ungefähr zwei Grammen stündlich von einem Hunde mittlerer Statur erhalten. Während des Fastens hingegen ist die Secretion des pancreatischen Saftes fast null und die Menge der erhaltenen Flüssigkeit unbedeutend und zu irgend einer Untersuchung nicht hinreichend. Zu diesen beiden Perioden bietet übrigens das Pancreas ein wesentlich verschiedenes Aussehen dar. Während des Fastens ist das Gewebe dieses Organes blass und milchig-weiss, umgekehrt während der Verdauung ist es roth und von Blute strotzend.

Ausser diesen Umständen, welche auf die Quantität der pancreatischen Flüssigkeit von Einflusse sind, giebt es noch deren, die noch weit wichtiger sind, weil sie die Qualität dieser Flüssigkeit betreffen. Bei Befolgung des angegebenen Verfahrens ereignet es sich, dass einige Zeit nach der Operation das Thier vom Fieber ergriffen wird und das Pancreas und die Bauchwunde krank werden. Es findet dabei das Eigenthüm-

liche statt, dass die Menge der pancreatischen Flüssigkeit sich nicht vermindert, sondern beträchtlich zunimmt. Diese krankhafte pancreatische Flüssigkeit ist aber, obgleich sie noch alkalisch reagirt, nicht mehr klebrig und hat alle charakteristischen Eigenschaften verloren.

Diese Veränderung der Flüssigkeit in Folge des Krankseins des Prancreas erfolgt in unbestimmter Zeit, gewöhnlich zwar erst den folgenden Tag, zuweilen aber auch kurze Zeit nach der Operation, zumal wenn dieselbe schwierig von statten ging und die Baucheingeweide längere Zeit der Luft ausgesetzt waren.

In Bezug auf die Beschaffenheit muss man deshalb zwei Arten der pancreatischen Flüssigkeit unterscheiden: 1) diejenige, die wir *normal* nennen, und die sogleich nach der Operation, ehe das Panereas erkrankt, ausgeschieden wurde; 2) die *krankhafte*, welche ausgeschieden wird, wenn sich in dem Pancreas und der Bauchwunde die Symptome des Wundfiebers zeigen. Dieser Unterschied ist nicht nur für das Studium der physischen und chemischen Eigenschaften der pancreatischen Flüssigkeit von Wichtigkeit, sondern er ist auch unerlässlich, wenn man die physiologischen Eigenschaften dieser Flüssigkeit bei der Verdauung erklären will.

II. Physikalische und chemische Charactere der pancreatischen Flüssigkeit.

Die normale, unter günstigen Bedingungen erhaltene pancreatische Flüssigkeit ist ein farbloses helles, schleimiges und klebriges Liquidum, das in grossen, perlartigen, syrupähnlichen Tropfen fliesst, und beim Schütteln schäumt. Diese Flüssigkeit ist ohne eigenthümlichen Geruch; auf die Zunge gebracht, erregt sie das Gefühl einer schmierigen Flüssigkeit, ihr Geschmack hat etwas salziges und ist dem des Blutserums nicht unähnlich. Eben so wie Magendie und andere Beobachter, fand ich die pancreatische Flüssigkeit deutlich alkalisch gegen Lakmuspapier reagiren. Ich fand sie nie sauer oder neutral. Die normale pancreatische Flüssigkeit coagulirt in der Wärme und verwandelt sich in eine weisse feste Masse. Die Coagulation ist dieselbe wie beim Eiweiss. Die pancreatische Flüssigkeit wird ebenfalls durch Salpetersäure, Schwefelsäure und concentrirte Chlorwasserstoffsäure gefällt. Metallsalze, Holzgeist und Alkohol coaguliren

gleichfalls die organische Substanz der pancreatischen Flüssigkeit. Verdünnte Essigsäure, Milchsäure und verdünnte Chlorwasserstoffsäure bewirken keine Coagulation. Die Alkalien erzeugen keinen Niederschlag und lösen selbst den durch Wärme, Säuren und Alkohol entstandenen wieder auf.

Ich fand, dass die pancreatische Flüssigkeit des Pferdes, Seidenhasens, der Vögel (Tauben und Hühner), wenn sie unter günstigen Bedingungen erhalten wurde, eben so wie die des Hundes eine mehr oder weniger fadenziehende Flüssigkeit ist, die deutlich alkalisch reagirt und durch Erhitzen vollständig coagulirt wird.

Stellt man die Charactere der pancreatischen Flüssigkeit zusammen, so kann man daraus den Schluss ziehen, dass dieselbe sich gegen Reagentien wie eine eiweisshaltige Flüssigkeit verhält. Denn eine lösliche Substanz, die durch Erhitzen und durch Säuren coagulirt wird, hat Eigenschaften, die denen des Albumins gleich sind. In physiologischer Beziehung aber findet zwischen der pancreatischen Flüssigkeit und einer eiweissartigen Substanz, wie wir sogleich sehen werden, keine Analogie statt. Ich will zu beweisen suchen, dass dieses coagulirbare Princip der wirksame Stoff bei der Verdauung ist, und dass die organische Substanz der pancreatischen Flüssigkeit physiologische Eigenschaften zeigt, welche dem Albumin nicht zukommen. Es gelang mir, Unterscheidungskennzeichen zwischen dieser Substanz und dem Eiweiss aufzufinden. Ich erwähne nur das folgende, das mir entscheidend zu sein scheint.

Wenn die Substanz des pancreatischen Saftes mittelst absolutem Alkohol coagulirt und bei gelinder Wärme getrocknet worden ist, so löst sie sich leicht und vollständig in Wasser, während auf gleiche Weise behandeltes Albumin sich nicht mehr löst. Ich bemerke noch, dass bei der Auflösung die pancreatische Substanz dem Wasser das eigenthümlich Klebrige und alle physiologischen Eigenschaften des pancreatischen Saftes ertheilt, so dass man nicht länger daran zweifeln kann, dass diese Substanz wirklich das wirksame Princip in dieser Flüssigkeit sei.

Krankhafte oder veränderte pancreatische Flüssigkeit ist ein Liquidum von der Consistenz des Wassers, ohne alle Klebrigkeit, gewöhnlich farblos, oft aber auch opalisirend und zuweilen

sogar röthlich gefärbt. Diese Flüssigkeit ist von salzigem und zugleich ekelerregendem Geschmacke. Ihre Reaction ist stets stark alkalisch; sie wird aber weder durch Erhitzen, noch durch Säuren coagulirt und unterscheidet sich dadurch wesentlich vom normalen pancreatischen Safte.

III. Physiologische Eigenschaften der pancreatischen Flüssigkeit ausserhalb des Organismus.

Im Anfange dieser Abhandlung sagte ich, dass die pancreatische Flüssigkeit, ausschliesslich aller anderen Eingeweideflüssigkeiten, die Bestimmung habe, auf eigenthümliche Weise die sich in den Nahrungsmitteln vorfindenden fetten Substanzen zu verändern. Dies lässt sich leicht nachweisen, wenn man in einer Röhre pancreatische Flüssigkeit auf fette Körper einwirken lässt.

Mengt man bei einer Temperatur von 38 — 40° parcreatische Flüssigkeit mit Oel, Butter, oder Fett, so bemerkt man, dass die fette Substanz augenblicklich in eine vollständige Emulsion verwandelt wird. Es entsteht eine weisse, rahmartige Flüssigkeit, die dem Chylus vollkommen gleicht. Prüft man die Charaktere dieser Emulsion näher, so findet man, dass unter dem Einflusse der pancreatischen Flüssigkeit die fette Substanz nicht nur zertheilt, sondern auch chemisch verändert worden ist. In der That besitzt im Augenblicke des Mengens der fetten neutralen Substanz mit der alkalischen pancreatischen Flüssigkeit das Gemenge eine deutliche, alkalische Reaction, die bald nachher in eine entschieden saure übergeht. Ich prüfte im Laboratorium von Pelouze, in Verein mit Barreswil und Margueritte diese Produkte; wir fanden, dass sich das Fett in Fettsäure und und in Glycerin zersetzt hatte. Wählt man die Butter, so bemerkt man bald die Buttersäure an ihrem charakteristischen Geruche.

Aus Vorstehendem folgt deutlich, das *der pancreatische Saft, ausserhalb des Organismus die Eigenschaft besitzt, neutrale fette Körper vollständig und augenblicklich in fette Säuren und in Glycerin zu verwandeln.*

Die pancreatische Flüssigkeit hat unter allen anderen Flüssigkeiten des Organismus allein diese Eigenschaft. Ich versuchte vergleichungsweise die Einwirkung der Galle, des Speichels, des

gastrischen Saftes, des Blutserums und des Gehirnwassers auf die Fettsubstanz; ich konnte aber weder Emulsion noch irgend eine Veränderung des Fettes bemerken.

Vorstehende Resultate sind so oft erhalten worden, und die Versuche sind so klar und so einfach zu wiederholen, dass jeder sich leicht von der Wahrheit überzeugen kann.

Es ist hier Gelegenheit, einen wesentlichen Unterschied zwischen der normalen und der krankhaften oder veränderten pancreatischen Flüssigkeit anzuführen. In der That wird die augenblickliche Vertheilung der neutralen Fettsubstanzen und ihr Zerfallen in Glycerin und fette Säuren, nur durch den normalen pancreatischen Saft, d. h. durch den klebrigen, durch die Hitze und Säuren coagulirenden pancreatischen Saft bewirkt. Mengt man umgekehrt Oel oder Fett mit krankhafter oder veränderter pancreatischer Flüssigkeit, so findet keine Einwirkung auf die fetten Substanzen statt und die unthätige pancreatische Flüssigkeit scheidet sich bald von dem unveränderten Fette ab.

IV. *Eigenschaften der pancreatischen Flüssigkeit in dem lebenden Thiere beobachtet.*

Nach dem Vorstehenden sollte man glauben, dass bei den lebenden Thieren, die pancreatische Flüssigkeit stets normal sein müsste, und dass deshalb ihre specifische Einwirkung auf die neutralen Fettsubstanzen leicht zu constatiren wäre. In der That folgt aus nachstehenden Untersuchungen, dass der pancreatische Saft, indem derselbe die fetten Substanzen zertheilt und verändert, letztere assimilirbar macht; auf diese Weise wird diese Substanz das unerlässliche Agens, durch welches die weisse homogene Flüssigkeit, die in den Milchgefässen circulirt und *Chylus* genannt wird, sich bildet. Es ist hier nicht der Ort, über die Bedeutung des Wortes *Chylus* zu discutiren; ich erinnere nur an ein den Physiologen wohlbekanntes Factum, dass nämlich die Milchgefässe nur dann eine weisse, milchige Flüssigkeit enthalten, wenn sie in den Eingeweiden fette Substanzen absorbirt hatten. Auf diese Weise ist der klare und durchsichtige Chylus frei von fetten Körpern, während ein weisser, milchiger Chylus fetthaltig ist. Da dieses festgestellt ist, war es leicht zu zeigen, dass die pancreatische Flüssigkeit in den Eingeweiden das Fett zertheilt und es dadurch für die Milchgefässe ab-

sorbirbar macht. Als ich Hunden die beiden pancreatischen Gänge verband, fand ich stets, dass das Fett den Darmkanal passirte, ohne verändert worden zu sein; dabei war der Chylus durchsichtig, farblos und vollständig von jeder Fettsubstanz frei.

Man könnte sich mit diesen Versuchen begnügen; ich fand aber noch ein anderes Mittel, dasselbe Factum durch einen gewissermassen von der Natur vorbereiteten Versuch zu beweisen, der sehr leicht zu wiederholen ist. Bei dem Kaninchen scheint die Natur die Wünsche des Experimentators gleichsam errathen zu haben, indem bei diesem Thiere der pancreatische Kanal, der einfach ist, sehr tief, 35 Centimeter unter dem Gallengange einmündet. Bringt man etwas Fett in den Magen eines Kaninchens so geschieht es, dass dasselbe in Berührung mit dem gastrischen Safte unverändert bleibt und bis in die Eingeweide gelangt, ohne eine Veränderung zu erleiden. Sobald das Fett aber 35 Centimeter unter der Galle mit dem pancreatischen Safte zusammen kommt, enthalten die Milchgefässe einen weisslichen, fettigen Chylus, während sie höher mit farblosem, durchsichtigem Chylus angefüllt sind. Es giebt mithin bei dem Kaninchen unter diesen Umständen zwei Arten von Chylus, 1) den durchsichtigen und fettfreien, der von den Eingeweiden, die 35 Centimeter über der Mündung des pancreatischen Canales liegen, herrührt und 2) den weissen, homogenen, fetthaltigen, der unterhalb der Mündung des pancreatischen Kanales entstanden ist.

Der Anblick der Milchgefässe eines Kaninchens zeigt auf einfache und entscheidende Weise, dass die Flüssigkeit, welche man mit dem Namen Chylus bezeichnet, nicht ohne die Mitwirkung der pancreatischen Flüssigkeit gebildet werden kann.

Schlüsse.

Ich glaube auf experimentellem Wege bewiesen zu haben, dass die pancreatische Flüssigkeit die Bestimmung hat, die neutralen, fetten, zur Nahrung dienenden Substanzen zu verdauen und auf diese Weise, ihre Absorption durch die Milchgefässe zu gestatten. Ich glaube zur Unterstützung meiner Behauptung hinreichende Experimente angestellt zu haben; es sei mir jedoch gestattet, einige Thatsachen anzuführen, die mit dem Gesagten in Widerspruch zu stehen scheinen.

Brodie fand im Jahre 1823, dass, als er den Gallengang einer Katze unterbunden hatte, das Fett in dem Darmkanal nicht mehr in eine Emulsion verwandelt war und dass der Chylus dieser Thiere klar und von jeder Fettart frei war. Daraus schloss er, dass die Galle es sei, welche die fetten Substanzen in Emulsion verwandele und sie absorbirbar mache. Magendie wollte diesen Versuch bei Hunden wiederholen und fand, den Beobachtungen Brodie's entgegen, dass ungeachtet der Abwesenheit der Galle in dem Darmkanal, das Fett in Emulsion verwandelt war und dass die Milchgefässe der Hunde einen weissen, milchigen, fetthaltigen Chylus enthielten. Diese verschiedenen Resultate lassen sich jetzt sehr leicht erklären. Bei der Katze findet zwischen dem Gallengang und dem pancreatischen Gange Anastomose statt, ehe beide in den Darmkanal münden, so dass auf diese Weise, da die Mündung der beiden vereinigten Kanäle verhindert wurde, auch die Einwirkung der pancreatischen Flüssigkeit auf das Fett nicht stattfinden konnte. Bei dem Schlusse schrieb der Experimentator der Galle zu, was in der That der Flüssigkeit des Pancreas zugeschrieben werden musste.

Magendie stellte seine Versuche mit Hunden an, bei welchen der Gallengang im Gegentheil vollständig von den beiden pancreatischen Gängen isolirt ist. Da durch die Operation das Ausfliessen der pancreatischen Flüssigkeit nicht verhindert worden war, so musste das Fett in eine Emulsion verwandelt werden und der Chylus weiss und fetthaltig erscheinen.

Diese Versuche sind demnach nicht im Widerspruche; der Unterschied der Resultate erklärt sich durch die eigenthümliche Disposition der pancreatischen Gänge bei den verschiedenen Thierspecies, die zu den Versuchen angewendet wurden. Diese Versuche unterstützen deshalb beide meine Untersuchungen und beweisen, dass es nur die pancreatische Flüssigkeit und nicht die Galle ist, welche das Fett in Emulsion verwandelt und dasselbe in den Chylus überführt.

Schliesslich muss ich noch bemerken, dass meine Untersuchungen die Beobachtungen von Bouchardat und Sandras, nach welchen die Stärke durch die pancreatische Flüssigkeit in Krümelzucker umgewandelt wird, keineswegs entkräftigen. In Bezug auf diesen Gegenstand will ich nur erwähnen, dass die Einwirkung der pancreatischen Flüssigkeit auf die Stärke, die

ich ebenfalls bemerkt habe, dieser Flüssigkeit nicht eigenthümlich ist. Diese Eigenschaft kommt dem Speichel des Menschen und der Thiere, dem Blutserum und allen alkalischen Flüssigkeiten des normalen oder pathologischen Organismus zu. Dies wurde durch die Arbeit von Magendie und Reyer und auch durch meine eigenen Beobachtungen bestätigt. Ich füge hinzu, dass die Umwandlung der Stärke in Krümelzucker eben sowohl unter dem Einflusse der normalen, als auch der krankhaften, veränderten pancreatischen Flüssigkeit vor sich geht.

Daraus schliesse ich, dass durch die Umwandlung der Stärke in Krümelzucker die pancreatische Flüssigkeit von keiner andern alkalischen Flüssigkeit des Organismus unterschieden wird, während ihr Vermögen, die neutralen Fettsubstanzen in Emulsion zu verwandeln, ihren wesentlichen und speciellen Character bei der Verdauung ausmacht. Sie theilt diese Eigenschaft mit keiner andern Flüssigkeit der Eingeweide und verliert sie sogleich, sobald die darin enthaltene coagulirbare Substanz verändert ist.

XVIII.

Ueber einige den Verdauungsprocess betreffende quantitative Verhältnisse.

Vom

Prof. Dr. *Lehmann.*

(Aus d. Ber. über d. Verhandlungen der K. S. Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig. Mathem.-phys. Klasse. 1849. No. I.)

Man hat in neuerer Zeit den Process der Magenverdauung oft als schlagendes Beispiel einer rein chemischen Action im lebenden Thierkörper angeführt: allein leider sind wir noch weit davon entfernt, diesen Process in dem Aufeinanderwirken der einzelnen dabei concurrirenden Substrate und den Resultaten der Wirkungen und Gegenwirkungen wissenschaftlich erforscht zu haben. Das eigentliche Ferment der Verdauung, das wir immerhin Pepsin nennen können, ist noch wenig untersucht, ja viele zweifeln noch an dessen Existenz oder Wirkungsfähig-

keit; dass die Magensäure freie Milchsäure (neben Chloralkalien) oder Milchsäure neben etwas Salzsäure (und den entsprechenden Alkalisalzen) sei, glaube ich erst vor Kurzem mit Bestimmtheit nachgewiesen zu haben. Von dem Einflusse des Wassergehaltes, des Fettes und anderer bei der Magenverdauung concurrirender Substanzen hat noch wenig verlautet; man hat endlich, was wohl am meisten zu beklagen, noch keinen Begriff von der chemischen Natur der Stoffe, die als Produkte aus der Verdauung im Magen hervorgehen. Seit längerer Zeit bemüht, mehrere der noch unbekannten Elemente jenes Processes zu erforschen, habe ich meine Aufmerksamkeit besonders auf die Untersuchung des verdauenden Princips so wie der Verdauungsprodukte des Albumins, Caseïns, Fibrins, Legumins, Leims u. dergl. gerichtet. Die Resultate dieser Untersuchung hoffe ich einer später einzureichenden Abhandlung über den Verdauungsprocess einzuverleiben.

Bei Anstellung der jetzt mitzutheilenden Versuche leitete mich vorzugsweise der Gedanke, dass es auch für den Chemismus der Magenverdauung einen allgemeineren in Zahlen darstellbaren Ausdruck geben müsse. Uebrigens mussten bei dem Streben einzelne arithmetische Functionen für die chemische Dignität des Verdauungsprocesses zu suchen, mehrere von folgenden Fragen ihre Beantwortung finden: Welche Zahlenverhältnisse zwischen dem Verdauungsfermente, der freien Säure und dem Wasser sind die günstigsten, um die möglich grösste Menge eines stickstoffhaltigen Nahrungsstoffs (Eiweiss, Leim u. s. w.) in sein entsprechendes Pepton umzuwandeln?

Wirken die verschiedenen der Magensäure substituirten organischen oder anorganischen Säuren nach ihren chemischen Aequivalenten oder ist deren Wirkung durch andere Bedingungen modificirt?

In welchem Zahlenverhältnisse stehen die verschiedenen eiweiss- oder leimartigen Stoffe unter einander rücksichtlich ihrer Löslichkeit durch Magensaft?

Aus den folgenden Versuchsreihen, die sich zunächst auf die Wirkungsfähigkeit künstlicher Verdauungsgemische beziehen, wage ich zwar noch nicht eine allgemeine Formel für den Chemismus der Magenverdauung zu abstrahiren; auch finden in diesen die oben angeregten Fragen nicht ihre volle Erledigung;

allein da die erlangten Zahlenresultate über einzelne jenen Process betreffende Punkte bereits ein ganz entschiedenes Ergebniss liefern, so erlaubte ich mir die in dem Folgenden verzeichneten Versuchsreihen wenigstens als vorläufige Mittheilung vorzulegen.

Die Herstellung eines dem natürlichen Magensafte möglich ähnlichsten Verdauungsgemisches bietet mancherlei Schwierigkeiten dar. Man hat bisher in den meisten Fällen ein sehr complicirtes Gemeng in Umwandlung begriffener Substanzen als Verdauungsmittel benutzt; man setzte den Magen (meist von Schweinen) mit Wasser einer höheren Temperatur aus und zwar so lange, bis er Zeichen von Fäulniss entwickelte, und erhielt auf diese Weise in dem endlich gewonnenen Gemische neben fauligen Substanzen auch eine Menge bereits verdauter Stoffe. Elsässer hat bereits auf diese Uebelstände aufmerksam gemacht.

Die Art, wie die zu folgenden Versuchen verwendeten Sorten von künstlichem Magensaft hergestellt wurden, war folgende:

Von dem gehörig gereinigten Magen eben getödter Schweine ward der Theil der Schleimhaut abpräparirt, welcher hauptsächlich die Magensaftdrüsen enthält; dieser Theil zeichnet sich in der Regel durch eine blass braunrothe Färbung aus und erstreckt sich von der Mitte der grossen Curvatur an der vordern und hintern Wand nach der kleinen Curvatur hin und zwar etwas mehr nach dem Magengrunde als nach dem Pylorustheile. Da dieses abpräparirte Schleimhautstück noch eine ziemlich dichte Lage von submucösem Bindegewebe oder der sogenannten Gefässhaut enthält, von welcher die Magensaftdrüschen gewissermassen zusammengehalten werden, so darf auch dieses nicht unmittelbar zur Darstellung der Verdauungsflüssigkeit verwendet werden, weil sich sonst derselben eine Menge verdauter Leimsubstanz beimengen würde. Gänzlich lässt sich freilich dieser Uebelstand nicht vermeiden, da sich bei jeder Behandlungsweise dem Drüseninhalte heterogene Gewebselemente beimischen werden. Um aber den Drüseninhalt so rein als möglich zu erhalten, wurde das fragliche Schleimhautsstück, nachdem es 1 bis 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur in destillirtem Wasser gelegen, mit einem stumpfen Messer oder Spatel gelind abgeschabt, wobei man auf der Klinge einen blassgrauröthlichen,

zähen Schleim erhielt; dieser ward in destillirtes Wasser gebracht und unter öfterm Umschütteln 2 bis 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen; dann erst ward etwas freie Säure zugesetzt und das Gemisch eine halbe bis eine ganze Stunde lang im Brütofen einer Temperatur von 35° bis 38° C. ausgesetzt. Nach Verlauf dieser Zeit hatte die Flüssigkeit viel von ihrer Zähigkeit verloren und war nur noch wenig getrübt; sie ging leicht durchs Filter und lieferte dann eine vollkommen limpide, nur sehr schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, die als Verdauungsmittel benutzt wurde.

Zum Zwecke der beabsichtigten quantitativen Bestimmungen musste vorher das Verdauungsmittel selbst quantitativ analysirt werden. Es war hauptsächlich die Menge der darin enthaltenen freien Säure, die des Wassers, des Pepsins und der bereits verdauten Substanz zu eruiren. Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass keine schwefelsauren Alkalien und nur geringe Mengen von phosphorsauren in der Flüssigkeit enthalten waren, wurde die freie Säure mit Barytwasser gesättigt und erhitzt, zur Entfernung des überschüssig zugesetzten Baryts Kohlensäure durch die Flüssigkeit geleitet, und dann der gelöste Baryt durch Schwefelsäure bestimmt; aus dem schwefelsauren Baryt wurde die Menge der freien Säure berechnet.

Schwieriger war die Bestimmung des festen Rückstandes oder des Wassergehaltes des Magensaftes. Wird nämlich salzsäurehaltiger Magensaft concentrirt, so wirkt die Salzsäure nicht nur zersetzend auf die organischen Bestandtheile ein, so dass der Rückstand oft blau wird, sondern es kann auch, zum Theil dieses selben Umstandes wegen, die freie Säure nicht vollständig ausgetrieben werden, und es hinterbleibt ein äusserst hygroskopischer und darum kaum sicher wägbarer Körper. Deshalb musste die freie Säure durch irgend eine Basis gesättigt werden. Am vortheilhaftesten fand ich zu dem Zwecke feinvertheiltes (d. h. durch Wasserstoffgas reducirtes und durch starkes Glühen minder oxydirbar gemachtes) Eisen. Der abgewogenen Menge zu verdunstenden Magensafts ward eine abgewogene Quantität solchen Eisens zugesetzt und von der Menge des erhaltenen festen Rückstands die Menge des zugesetzten Eisens und des Chlors der freien Salzsäure abgezogen. Obgleich diese Bestimmungsmethode keineswegs tadelfrei ist, so gab sie bei mehr-

fachen Versuchen unter anderen doch die übereinstimmendsten und zuverlässigsten Resultate.

Zur quantitativen Bestimmung der Mineralsalze des Magensafts konnte jener eisenchlorürhaltige Rückstand nicht benutzt werden, da die Flüchtigkeit des beim Einäschern entstehenden Eisenchlorids, die Bildung von phosphorsaurem Eisenoxyd und dergl. die Bestimmung höchst unsicher gemacht haben würden. Deshalb verwendete ich zu dem Zwecke eine neue Quantität Magensaft, welche ohne Zusatz von Eisen eingedampft und verkohlt wurde; die Kohle wird dann durch Wasser von löslichen Salzen befreit und erst dann vollkommen eingeäschert. Bei der Analyse natürlichen oder mit Milchsäure versetzten künstlichen Magensafts war indessen jene Methode nicht anwendbar, da hier beim Abdampfen ein Theil des Chlors der Chloride fortgehen und die milchsauren Alkalien dann kohlensaure liefern würden; hier müsste wenigstens die directe Bestimmung des ganzen Chlorgehalts des Magensafts vorangegangen sein. Leider konnte der Ammoniakgehalt, der in künstlichem Magensafte zwar gering aber doch immer vorhanden war, ohne zu grosse Weitläufigkeiten in den meisten Fällen nicht bestimmt werden.

Am unzuverlässigsten war die Bestimmung des Pepsins, als welches die coagulable Materie des Magensaftes berechnet wurde. Welcher Gründe wegen ich mich hierzu für berechtigt hielt, werde ich später bei der speciellen Untersuchung des Pepsins weiter auseinandersetzen.

Auf solche Weise war wenigstens das Verhältniss der Hauptbestandtheile jedes Magensafts bestimmt; die Differenz zwischen dem gefundenen Pepsin und der organischen Materie des festen Rückstands ward als die Menge des in dem Gemisch enthaltenen Peptones (d. h. bereits verdauter Substanz) angesehen. Controlirende Analysen nach zuverlässigen aber freilich weit umständlichern Methoden erwiesen, dass diese Methode, die Zusammensetzung eines Verdauungsmittels zu bestimmen, immer noch zu den genauesten Resultaten führte; namentlich schien der Peptongehalt auf jene Weise berechnet, sehr genau bestimmt, indem ich bei mehreren Analysen, wo ich den in absolutem Alkohol unlöslichen Theil als Pepton ansah, mit jener Berechnungsweise vollkommen übereinstimmende Resultate erhielt.

Wir kommen nun zu dem eigentlichen Gegenstande unserer

Mittheilung, nämlich zur Bestimmung der Mengen geronnenen Nahrungsstoffs, die innerhalb einer bestimmten Zeit verdaut werden oder überhaupt von einer Flüssigkeit von bekannter Zusammensetzung verdaut werden können. Wollte man etwa, wie das wirklich auch einmal zum Zwecke diätetischer Untersuchungen versucht worden ist, eine abgewogene Menge feuchter oder getrockneter Nährsubstanz in die Verdauungsflüssigkeit bringen und aus dem Gewichtsverluste der ersteren die Menge des Verdauten berechnen, so würde dies in jedem Falle höchst unreinliche Versuche geben; denn nähme man die Nährsubstanz feucht, so wäre aus leicht begreiflichen Gründen eine genaue Bestimmung ganz unmöglich; würde dagegen dieselbe wohl getrocknet angewendet, so würde diese, da sie gewöhnlich hornartig ist, äusserst langsam und unvollständig aufgelockert und nur zum geringen Theile wirklich verdaut. Deshalb schlug ich folgendes Verfahren ein, welches, wenn auch nicht völlig tadelfrei, doch die Möglichkeit darbot, in kurzer Zeit eine grössere Menge gerade nicht ungenauer und wenigstens vergleichsfähiger Bestimmungen zu machen: eine beliebige Menge klaren, seiner Zusammensetzung nach bekannten Magensafts ward mit einer solchen Menge der fraglichen, feuchten und möglichst lockern Nährsubstanz versetzt, die voraussichtlich nicht vollständig von dem Safte aufgelöst werden konnte, und darauf das Gemisch im Brütofen einer Temperatur zwischen 35 und 40° C. ausgesetzt. Nach Verlauf von 8 bis 72 Stunden wurde zu wiederholten Malen eine geringe Menge des Verdauungsgemisches auf ein Filter gegeben, und die abfiltrirte Flüssigkeit, die nun als ursprünglicher Magensaft mit aufgelöstem Pepton anzusehen war, zur Bestimmung des festen Rückstandes mit etwas feinvertheiltem Eisen versetzt, im Wasserbade verdunstet und dann unter der Luftpumpe auf einem kleinen bis 120° C. erhitzten Sandbade neben Schwefelsäure getrocknet. Zu jeder einzelnen Bestimmung wurden 5 bis 14 Grm. des filtrirten Verdauungsgemisches verwendet; wiederholt wurden die Versuche aber mit jedem Verdauungsgemisch so lange, bis sich keine Gewichtszunahme der festen Bestandtheile mehr fand, oder bis die Flüssigkeit Spuren von Fäulniss zeigte, wo dann natürlich der ganze Versuch als ungültig angesehen werden musste. Um eine Concentration des Verdauungsgemisches im Brütofen durch Verdunstung möglichst zu vermeiden, war

8*

dasselbe immer in einer wohlverkorkten Flasche eingeschlossen, dieselbe jedoch nie ganz gefüllt, damit die Flüssigkeit, gleich der im Magen, nicht von allem Sauerstoffzutritte abgesperrt war. Bei der Bestimmung des festen Rückstandes musste auch hier, aus demselben Grunde, wie bei der des reinen Magensafts, Eisen zugesetzt werden; wie bei diesem wurde der feste Rückstand des Verdauungsgemisches durch Abzug des zugesetzten Eisens und der freien Säure des Magensafts berechnet. Ein ganz genaues Resultat kann diese Bestimmung freilich nicht geben, denn einestheils ist während der künstlichen Verdauung ein wenn auch nur sehr geringer Theil der freien Säure an Ammoniak gebunden und während des Abdampfens ein Theil des Eisens in Oxyd verwandelt worden; daher der feste Rückstand des Verdauungsgemisches immer etwas mehr betragen wird, als er nach einer andern genauern, aber jedenfalls umständlichern Methode ergeben würde.

Unter den stickstoffhaltigen Nährstoffen wurde besonders geronnes Eiweiss zu den Versuchen verwendet, dieses aber in drei verschiedenen Formen: *α Eiweiss* ist in Stückchen geschnittenes Eiweiss von hartgekochten Eiern, wie man das sonst gewöhnlich zu Verdauungsversuchen verwendet; dass die quantitativen Bestimmungen mit solchem Eiweiss keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit machen können, ist leicht ersichtlich, wenn man sich erinnert, dass durch das Alkali desselben ein Theil der freien Säure des Magensafts getilgt wird, und dass selbst dieses Alkali nicht nur in verschiedenen Eiern, sondern selbst in dem Albumen eines und desselben Eies in variabeln Mengen enthalten ist.

β Eiweiss sind dieselben Stückchen Eiereiweisses, nachdem dieselben ungefähr 24 Stunden lang mit salzsäurehaltigem Wasser bei mittlerer Temperatur digerirt und dann so lange mit destillirtem Wasser ausgewaschen worden sind, bis alle freie Säure wieder daraus entfernt ist.

γ Eiweiss ist von Alkalisalzen und einem Theile der Erdsalze befreites Eieralbumin, erhalten auf folgende Weise: das ungeronnene Eiweiss aus Hühnereiern wurde mit Wasser zusammengerieben, dann mit einer grössern Menge Wasser versetzt, filtrirt, mit Essigsäure etwas angesäuert und gekocht; das Prä-

cipitat ward dann bis zum Verschwinden aller sauren Reaction mit Wasser ausgewaschen.

Der zu den Versuchen verwendete *Faserstoff* war solcher aus Rindsblut, nicht durch Schlagen, sondern durch Auswaschen des zerstückelten Blutkuchens gewonnen; wohl getrocknet gab er an Aether 1,046% Fett ab und lieferte beim Einäschern 3,899% Mineralbestandtheile.

Das weiter unten benutzte *Caseïn* war aus Kuhmilch nach der Rochleder'schen Methode dargestellt und mit Wasser so lange ausgesüsst worden, bis die ablaufende Flüssigkeit weder sauer reagirte noch einen erheblichen Rückstand hinterliess. Getrocknet enthielt dasselbe 0,914% Fett und gab beim Einäschern 5,066% Mineralbestandtheile. Vollkommen entfettet durfte das Caseïn eben so wenig werden als die andern stickstoffhaltigen Nährsubstanzen; denn einerseits würden diese Stoffe durch die Extraction mit Alkohol und Aether so verdichtet und ausgetrocknet worden sein, dass sie zu solchen Versuchen völlig untauglich geworden wären, andererseits ist aber auch die Gegenwart von etwas Fett zur Vollführung dieses Processes nothwendig, wie ich in einem späteren Berichte durch die bezüglichen Versuche nachweisen werde.

Das *Globulin*, welches zu einigen Versuchen benutzt wurde, war aus Krystalllinsen von Kalbsaugen erhalten, indem die zerriebenen Linsen mit Wasser ausgelaugt und die filtrirte Flüssigkeit erst mit etwas Essigsäure gekocht wurde, dann aber, da sich kein gut filtrirbares Coagulum bildete, noch mit Ammoniak erhitzt wurde; das ausgeschiedene Globulin war nun gut filtrirbar und wurde mit Wasser vollständig ausgesüsst; es enthielt getrocknet 0,497% Fett und 2,842% Mineralstoffe.

Erste Versuchsreihe.

Magensaft A.

Diese nach den oben angegebenen Methoden aus Schweinsmagen dargestellte und analysirte Flüssigkeit enthielt an:

Pepsin	=	0,066
Pepton	=	1,186
Salzen	=	0,541
Chlorwasserstoff	=	0,820
Wasser	=	97,387
		100,000.

Der feste Rückstand dieser vollkommen klaren Flüssigkeit betrug nach Abzug des beim Verdunsten zugesetzten Eisens und der freien Salzsäure = 1,793%. Wir werden aber in den folgenden Zahlenangaben unter festem Rückstand stets den eisen- und salzsäurefreien Rückstand verstehen, und der Kürze halber nicht erst das direct gefundene Gewicht des eisen- und eisenchlorürhaltigen Rückstandes anführen.

Von diesem künstlichen Magensafte ward eine Probe *a* mit *α* Eiweiss und eine zweite *b* mit *γ* Eiweiss versetzt und in den Brütofen gebracht.

Nach 18 Stunden hinterliessen 16,031 Grm. von dem Verdauungsgemisch *a* abfiltrirter Flüssigkeit = 0,503 Grm. oder 3,138% festen Rückstand; dieser künstliche Magensaft würde also in 18 St. = 1,345% des *α* Eiweisses verdaut und aufgelöst haben (da der Magensaft vorher für sich = 1,793% Rückstand hinterliess).

Nach derselben Zeit lieferten 13,292 Grm. von dem Verdauungsgemisch *b* abfiltrirter Flüssigkeit = 0,585 Grm. oder 4,401% festen Rüskstand; demnach waren vom *γ* Eiweiss in derselben Zeit = 2,608% verdaut worden.

Nach 30 Stunden gaben 14,708 Grm. von dem Verdauungsgemisch *a* abfiltrirter Flüssigkeit = 0,462 Grm. oder 3,144% festen Rückstand; also waren in 30 Stunden 1,351% *α* Eiweiss in Pepton übergegangen.

Nach derselben Zeit gaben 12,866 Grm. der filtrirten Flüssigkeit *b* 0,570 Grm. oder 4,436% festen Rückstand; also waren von 100 Th. des Magensafts *A* 2,643 Th. *γ* Eiwseiss aufgelöst worden.

Nach 44 Stunden hinterliessen 14,771 von der Probe *a* abfiltrirter Flüssigkeit = 0,466 Grm. oder 3,155% festen Rückstand, dagegen 14,894 Grm. von der Probe *b* abfiltrirter Flüssigkeit = 0,668 Grm. oder 4,485% festen Rückstand; demnach nahmen 100 Theile des Magensafts *A* in 44 St. 1,362 Th. *α* Eiweiss und 2,692 Th. *γ* Eiweiss auf.

Das augenfälligste Resultat dieser Wägungen ist zunächst dieses, dass die Verdauungsflüssigkeit fast doppelt so viel salzfreies Albumin auflöst, als gewöhnliches salzhaltiges Eiweiss, wie es in den Eiern enthalten ist. Der Grund dieser durch alle weiter mitzutheilenden Versuche bestätigten Erfahrung darf gewiss nicht allein darin gesucht werden, dass durch das kohlen-

lensaure Alkali oder das Natronalbuminat des Eierweisses ein Theil der freien Säure des Magensafts gesättigt wird, sondern in der gleichzeitigen Gegenwart der Alkalisalze und der durch die Anwesenheit der Erdphosphate bedingten Schwerlöslichkeit des Eiweisses. Bei den später mitgetheilten Versuchen mit durch verdünnte Salzsäure ausgelaugtem und nachher ausgewaschenem Eiweiss wird sich diese Deutungsweise jener Erfahrung bestätigt finden.

Um den Vergleich mit den Resultaten späterer Versuche zu erleichtern, berechnen wir die Ergebnisse dieser ersten Untersuchung in folgender Weise (wobei zu bemerken ist, dass das in dem ursprünglichen Magensafte bereits enthaltene Pepton dem gebildeten Eiweisspepton zugerechnet ist):

Von einer Flüssigkeit, welche 0,066% Pepsin und 0,820 Chlorwasserstoff enthält, nehmen

100 Th. = 2,548 Th. α Eiweiss und 3,878 γ Eiweiss auf,
oder 100 Th. Pepsin verdauen 3860 Th. α Eiweis und 5876 Th. γ Eiweis,
„ 100 „ Chlorwasserstoff 311 Th. α Eiweiss und 472 Th. γ Eiweiss.

Magensaft Aa_2.

Von dem Magensafte *A* wurden 385 Grm. mit einem gleichen Gewichte destillirten Wassers verdünnt, so dass der Magensaft Aa_2 folgende Zusammensetzung hatte:

Pepsin	=	0,033
Pepton	=	0,593
Salze	=	0,270
Chlorwasserstoff	=	0,410
Wasser	=	98,694
		100,000.

Fester Rückstand = 0,896%.

Von diesem Verdauungsmittel wurde eine Probe a mit α Eiweiss und eine zweite *b* mit γ Eiweiss in den Brütofen gebracht.

Nach 19 Stunden hinterliessen 14,027 Grm. der Probe *a* = 0,305 Grm. oder 2,174% festen Rückstand, also waren 1,278% α Eiweis aufgenommen worden.

Nach 19 St. gaben 14,203 Grm. der Probe *b* = 0,378 Grm.

oder 2,661% festen Rückstand, demnach waren 1,765% γ Eiweiss aufgenommen worden.

Nach 30 St. von Probe *a* 13,696 Grm. = 0,317 Grm. oder 2,315% festen Rückstand, also = 1,419% α Eiweiss gelöst.

Nach 30 St. 15,969 Grm. der Probe *b* = 0,438 Grm. oder 2,743% festen Rückstand, also = 1,847% γ Eiweiss gelöst.

Nach 50 St. 16,700 Grm. der Probe *a* = 0,391 Grm. oder 2,341% festen Rückstand, also = 1,445% α Eiweiss aufgelöst.

Nach 50 St. 12,655 Grm. der Probe *b* = 0,376 Grm. oder 2,970% festen Rückstand, also = 2,075% γ Eiweiss aufgenommen.

Rechnet man dem durch den Versuch verdauten Eiweiss das bereits in diesem Magensafte enthalten gewesene Pepton zu, so ergiebt sich Folgendes:

Von einer Flüssigkeit, welche 0,034% Pepsin und 0,410% Chlorwasserstoff enthält nehmen

100 Th. = 2,038 Th. α Eiweiss und 2,668 Th. γ Eiweiss auf,
oder 100 Th. Pepsin verdauen 6176 Th. α Eiweiss und 8085 Th. γ Eiweiss.
„ 100 „ Chlorwasserstoff 497 Th. α Eiweiss und 651 Th. γ Eiweiss.

Vergleicht man diese Zahlen mit denen, die bei der ersten Versuchsreihe erhalten wurden, so ergiebt sich, dass dieselben Factoren der Verdauung, d. h. Pepsin und Salzsäure bei Vermehrung des Wassers eine grössere Menge Nährsubstanzen in Pepton umwandeln können.

Bei dieser Gelegenheit kann ich nicht unterlassen zu bemerken, dass ich die Bestimmung des Pepsins und daher auch die Proportion desselben zu dem durch seine Vermittlung erzeugten Pepton für höchst unsicher halte: allein da in den meisten dieser Versuche nur Aenderungen in der Zahl der anderen Factoren der Verdauung, d. h. dem Wasser und dem Chlorwasserstoff vorgenommen wurden, das Pepsin aber in den einzelnen Versuchsreihen immer sich gleich blieb, so hat die Unsicherheit seiner Bestimmung weniger Bedeutung; ja es würde sich erwarten lassen, dass, wenn wir so glücklich wären, eine Gleichung für den chemischen Process der Verdauung zu finden, sich die Function des Pepsins berechnen und seine chemische Dignität controli-

ren lassen dürfte. Auch werden die späteren Versuche mit möglich reinstem Pepsin jene Unsicherheit ausgleichen.

Magensaft $Aa_2c_1\frac{1}{2}$

Dieses Verdauungsmittel wurde erhalten, indem dem Magensafte *A* die gleiche Menge Wasser und die halbe Menge Chlorwasserstoff zugeführt wurde, so dass er nun eben so viel Wasser und 3 Mal soviel Chlorwasserstoff enthielt, als Magensaft Aa_2. Er enthielt demnach:

Pepsin	0,033
Pepton	0,593
Salze	0,270
Chlorwasserstoff	1,230
Wasser	97,874
	100,000.

Der feste Rückstand war demnach, wie der des Magensafts Aa_2 = 0,896 %.

Von dieser Flüssigkeit ward wiederum eine Probe a mit α Eiweiss und eine andere *b* mit γ Eiweiss in den Brütofen gebracht.

Nach 19 Stunden gab die Probe *a* von 11,893 Grm. = 0,415 Grm. oder 3,489 % festen Rückstand, also = 2,593 % α Eiweiss aufgenommen.

Nach derselben Zeit gaben 7,753 Grm. der Flüssigkeit *b* = 0,416 Grm. oder 5,365 % festen Rückstand, also = 4,469 % γ Eiweiss aufgelöst.

Nach 48 St. gaben 10,505 Grm. der Probe *a* = 0,368 Grm. oder 3,503 % festen Rückstand, also 2,607 % α Eiweiss aufgelöst.

Nach derselben Zeit hinterliessen = 8,804 Grm. der Flüssigkeit *b* = 0,467 Grm. oder 5,304 % festen Rückstand, also = 4,408 % γ Eiweiss aufgenommen.

Demnach war in diesem Falle in der Zeit zwischen der 19. und 48. Stunde nichts mehr vom Eiweiss aufgelöst, d. h. nichts mehr verdaut worden.

Wird auch hier das bereits im Verdauungsmittel enthaltene Pepton dem verdauten Eiweiss zugerechnet, so ergiebt sich, dass von einer Flüssigkeit, welche auf 0,033 % Pepton 1,230 % Chlorwasserstoff enthält,

100 Th. 3,200 % α Eiweiss und 5,062 % γ Eiweiss auflösen.

100 „ Pepsin verdauen 9697 Th. α Eiweiss und 15340 Th. γ Eiweiss,

100 Th. Chlorwasserstoff 260 Th. α Eiweiss und 412 Th. γ Eiweiss.

Magensaft Aa_4c_1 ½.

Derselbe wurde durch Verdünnung des vorigen Verdauungsmittels mit einem gleichen Gewichte Wasser erhalten, so dass seine Zusammensetzung war:

Pepsin	0,0165
Pepton	0,2965
Salze	0,1350
Chlorwasserstoff	0,6150
Wasser	98,9370
	100,000.

Fester Rückstand = 0,448%.

Wie bei den vorigen Versuchen ward eine Probe dieses Verdauungsmittels mit α Eiweiss und eine mit γ Eiweiss in den Brütofen gebracht.

Nach 24stündiger Digestion hinterliessen 14,545 Grm. der Probe *a* = 0,340 Grm. oder 2,338% festen Rückstand; 13,985 Grm. der Probe *b* aber = 0,481 Grm. oder 3,439%; also waren in 24 St. vom α Eiweiss 1,890% vom γ Eiweiss 2,991% aufgenommen worden.

Nach 48stündiger Digestion gaben 13,968 Grm. der Probe *a* = 0,347 Grm. oder 2,484% festen Rückstand; 11,838 Grm. der Probe *b* aber = 0,453 Grm. oder 3,827% also waren nach 48 St. = 2,036% vom α Eiweiss und 3,379% vom γ Eiweiss aufgenommen worden.

Hiernach würde das Verhalten des Magensafts bei einer solchen Verdünnung gegen die Menge des aufzunehmenden Peptones folgendes sein:

Von einer Flüssigkeit, welche neben 0,0165% Pepsin 0,615% Chlorwasserstoff enthält, lösen

100 Th. 2,332 Th. α Eiweiss und 3,675 Th. γ Eiweiss auf.
100 Th. Pepsin verdauen 14133 Th. α Eiweiss und 22272 Th. γ Eiweiss,
100 „ Chlorwasserstoff 379 Th. α Eiweiss und 597 Th. γ Eiweiss.

Magensaft $Aa_8c_1\frac{1}{2}$.

Zur Herstellung dieser Flüssigkeit ward der vorige Magensaft mit seinem gleichen Gewichte Wasser verdünnt, so dass nun die procentische Zusammensetzung des Verdauungsmittels war:

Pepsin	0,0082
Pepton	0,1483
Salze	0,0675
Chlorwasserstoff	0,3075
Wasser	99,4685
	100,0000.

Fester Rückstand = 0,224%.

Auch hier ward eine Probe *a* mit *α* Eiweiss und eine andere *b* mit *γ* Eiweiss versetzt und in den Brütofen gebracht.

Von beiden Probeflüssigkeiten wurden nach 16stündiger, 24stündiger und nach 36stündiger Digestion Bestimmungen des festen Rückstandes gemacht; bei der dritten Wägung hatte der feste Rückstand keine Gewichtszunahme erhalten. Die Zahlen der letzten Wägungen sind folgende:

11,598 Grm. der Probe *a*, welche etwas trüb durchs Filter ging, hinterliessen = 0,373 Grm. oder 3,129% festen Rückstand; dagegen 7,467 Grm. der klar durchfiltrirenden Probe *b* = 0,246 Grm. oder 3,294%; demnach waren von 100 Th. jenes Magensafts = 2,905% *α* Eiweiss und 3,070% *γ* Eiweiss in Lösung versetzt worden.

Das Verhältniss der Bestandtheile eines so verdünnten Magensafts zu dem aufnehmbaren Pepton würde also folgendes sein:

100 Th. einer Flüssigkeit, welchen neben 0,0082% Pepsin 0,3075% Chlorwasserstoff enthält, lösen und verdauen 3,053 Th. *α* Eiweiss und 3,218 Th. *γ* Eiweiss.

100 „ Pepsin verdauen 37207 Th. *α* Eiweiss und 39245 Th. *γ* Eiweiss,

100 „ Chlorwasserstoff 992 Th. *α* Eiweiss und 1046 Th. *γ* Eiweiss.

Magensaft Aa_8c_3.

Diese Flüssigkeit wurde hergestellt, indem dem vorigen Verdauungsmittel etwas mehr als die gleiche in ihm bereits enthaltene Menge Chlorwasserstoff zugeführt wurde, so dass die pro-

centische Zusammensetzung dieses Verdauungsmittels folgende war:

Pepsin	0,0082
Pepton	0,1483
Salze	0,0675
Chlorwasserstoff	0,6280
Wasser	99,1480
	100,0000.

Fester Rückstand = 0,224$\frac{0}{0}$.

Die Probe des Verdauungsgemisches, welche mit α Eiweiss versetzt worden war, gab bei der zweiten (nach 28 St.) und bei der dritten Bestimmung des festen Rückstandes (nach 38 St.) ziemlich dasselbe Resultat. 12,081 Grm. der schnell durchs Filter gehenden, obgleich etwas opalisirenden Flüssigkeit gaben nach 28 St. = 0,377 Grm. oder 3,124$\frac{0}{0}$; dagegen 9,374 Grm. nach 38 St. = 0,305 Grm. oder 3,253$\frac{0}{0}$ festen Rückstand. Also waren durch 100 Th. Flüssigkeit = 3,029 Th. α Eiweiss in Pepton verwandelt worden.

Die Probe dagegen, welcher γ Eiweiss zugesetzt war und die klar filtrirte, lieferte nach 28 St. (da 8,091 Grm. = 0,334 Grm. gaben) = 4,128$\frac{0}{0}$ und nach 38 St. (da 11,202 Grm. = 0,452 Grm. gaben) = 4,035$\frac{0}{0}$ festen Rückstand; demnach waren, wenn wir das Mittel aus diesen beiden Versuchen ziehen, von 100 Th. jenes Verdauungsmittels 3,858 Th. γ Eiweiss in Pepton verwandelt worden.

Demnach nehmen 100 Th. eines Magensaftes, der neben 0,0082$\frac{0}{0}$ Pepsin 0,628$\frac{0}{0}$ Chlorwasserstoff enthält, als Pepton auf = 3,177 Th. α Eiweiss und 4,006 Th. γ Eiweiss.

100 Th. Pepsin verdauen 38744 Th. α Eiweiss und 48854 Th. γ Eiweiss,

100 Th. Chlorwasserstoff 506 Th. α Eiweiss und 638 Th. γ Eiweiss.

Magensaft $Aa_{32}c_3$.

Zur Herstellung dieses Verdauungsmittels ward die vorige Flüssigkeit mit der dreifachen Menge Wasser versetzt, so dass die festen Bestandtheile in der vierfachen Menge Wassers gelöst waren und die Flüssigkeit folgende Constitution hatte (wobei noch der Salzsäuregehalt und der feste Rückstand durch einen Nebenversuch controlirt wurden):

Pepsin	0,0020
Pepton	0,0371
Salze	0,0169
Chlorwasserstoff	0,1570
Wasser	99,7870
	100,0000.

Fester Rückstand = 0,056%

Die Probe des Verdauungsgemisches, welcher α Eiweiss zugesetzt war, wurde nach verschieden langer Digestion viermal auf den festen Rückstand untersucht; bei der dritten Wägung (nach 32 St.) gaben 13,614 Grm. = 0,212 Grm. oder 1,484%, und bei der vierten Wägung (nach 40 St.) 16,312 Grm. = 0,240 Grm. oder 1,472% festen Rückstand; demnach waren von 100 Th. jener Flüssigkeit 1,422 Th. α Eiweiss in Pepton verwandelt worden.

Die andere Probe dieses Gemisches, welche mit γ Eiweiss versetzt worden war, lieferte nach der dritten Bestimmung (nach 32 St. gaben 12,035 Grm. = 0,197 Grm.) = 1,632% und nach der vierten Bestimmung (nach 40 Stunden gaben 10,912 Grm. = 0,190 Grm.) = 1,741% festen Rückstand; demzufolge waren von 100 Th. jener Flüssigkeit = 1,685 Th. γ Eiweiss in Pepton verwandelt worden.

Somit nehmen 100 Th. eines Magensafts, der neben 0,002% Pepsin 0,157% Chlorwasserstoff enthält, als Pepton auf = 1,459 Th. α Eiweiss und 1,722 Th. γ Eiweiss. 100 Th. Pepsin verdauen 72950 Th. α Eiweiss und 86100 Th. γ Eiweiss, 100 Th. Chlorwasserstoff aber 929 Th. α Eiweiss und 1097 Th. γ Eiweiss.

Der Uebersicht halber stellen wir die Zahlenresultate dieser Versuchsreihe in folgender Tabelle zusammmen:

Verdaut wurden nämlich von

Chiffre des Verdauungsmittels.		100 Th. Flüssigkeit.	100 Th. Pepsin.	100 Th. Chlorwasserstoff.	
A	α.	2,548	3860	311	Auf 100 Th. Pepsin kommen in diesem Gemisch = 1242 Th. Chlorwasserstoff.
	γ.	3,878	5876	472	Auf 100 Th. Chlorwasserstoff = 8,05 Th. Pepsin.
Aa_2	α.	2,038	6176	497	Das Verhältniss zwischen Pepsin und Chlorwasserstoff ist hier dasselbe.
	γ.	2,668	8085	651	
$Aa_2c_1\frac{1}{2}$	α.	3,200	9697	260	Auf 100 Th. Pepsin kommen = 3728 Th. Chlorwasserstoff.
	γ.	5,062	15340	412	Auf 100 Th. Chlorwasserstoff = 2,68 Th. Pepsin.
$Aa_4c_1\frac{1}{2}$	α.	2,332	14133	379	Verhältniss zwischen Pepsin und Chlorwasserstoff wie bei vorstehendem.
	γ.	3,675	22272	597	
$Aa_8c_1\frac{1}{2}$	α.	3,053	37207	992	Verhältniss zwischen Pepsin und Chlorwasserstoff eben so.
	γ.	3,218	39245	1046	
Aa_8c_3	α.	3,177	38744	506	Auf 100 Th. Pepsin kommen = 7658 Th. Chlorwasserstoff.
	γ.	4,006	48845	638	Auf 100 Th. Chlorwasserstoff = 1,305 Th. Pepsin.
$Aa_{32}c_3$	α.	1,459	72950	929	Verhältniss zwischen Pepsin und Chlorwasserstoff eben so.
	γ.	1,722	86100	1097	

Wir ziehen aus dieser ersten Versuchsreihe noch keine weitern Schlüsse und zwar hauptsächlich deshalb, weil aus diesen Zahlenresultaten selbst noch keine in Zahlen ausdrückbare Beziehung zwischen den bei der Verdauung concurrirenden Stoffen abgeleitet werden konnte. So viel dürfte aber wohl mit Sicherheit aus diesen Versuchen hervorgehen, dass bei gleichen Mengen von Pepsin Vermehrung des Wassers sowohl als des Chlorwasserstoffs die verdauende Kraft eines Verdauungsgemisches wesentlich vermehrt. Vergleichen wir die in der Tabelle unter Pepsin stehenden Zahlen, so ist ersichtlich, dass die Menge des gebildeten Peptones mit jedem Zusatze von Wasser oder Chlorwasserstoff vermehrt ist; leider lässt sich aber aus jenen Zahlen noch nicht eine bestimmte Proportion zwischen Vermehrung der einzelnen Factoren und der entsprechenden Vermehrung

des Peptones ableiten. Es gewinnt aber fast den Anschein, als ob die verdauende Kraft des Pepsins durch Zunahme des Wassers und der Säure bis ins Unendliche vermehrt werden könne, und dies um so mehr, da ich Grund habe, anzunehmen (wie ich später bei der nähern Untersuchung des Pepsins zeigen werde), dass die Zahl des Pepsins immer noch zu hoch gehalten worden ist, d. h. mit andern Worten, dass nicht alles Coagulirbare des Magensafts als die organische, die Verdauung bestimmende Materie anzusehen ist. Man könnte aber gerade dadurch verleitet werden, die Annahme Einiger gerechtfertigt zu finden, dass nur in der Säure die eigentliche verdauende Kraft des Magensafts liege. So viel auch gegen diese Annahme spricht, so glaubte ich doch auch in dieser Beziehung einige Versuche anstellen zu müssen.

Wasser wurde mit geringern Mengen irgend einer freien Säure: Salzsäure, Schwefelsäure, Milchsäure versetzt, und, nachdem der Gehalt der Flüssigkeit an freier Säure genau eruirt war, diese ganz wie die künstliche Verdauungsflüssigkeit mit α oder γ Eiweiss in die Brütemaschine gebracht, und nach verschiedenen Zeiten der feste Rückstand der von der Probe abfiltrirten Flüssigkeit quantitativ bestimmt. Es stellte sich nun allerdings heraus, dass, wie nach dem bekannten Verhalten der eiweissartigen Körper vorherzusehen war, immer eine geringe Menge der digerirten Substanz in Lösung übergegangen war. Ich führe diese Versuche, da sie durchaus negative Resultate gaben, nicht einzeln an, sondern bemerke nur, dass, wenn die Flüssigkeit ungefähr $\frac{1}{8}$ p. C. Chlorwasserstoff enthielt, nur so viel γ Eiweiss aufgelöst wurde, dass die Berechnung im Durchschnitt auf 100 Th. Chlorwasserstoff nur 17,8 Th. in Lösung versetzten Albumins gab. Wurden der Salzsäure äquivalente Mengen Schwefelsäure substituirt, so fand ich jener Zahl sich ziemlich annähernde Mengen von Albumin aufgelöst. Bei Anwendung organischer Säuren ging die Flüssigkeit sehr schnell in Fäulniss- und Schimmelbildung über, so dass bei diesen Versuchen sehr variable Mengen albuminöser Materie gelöst gefunden wurden. Da die angezogenen quantitativen Verhältnisse in dem Grade gegen die alleinige Wirksamkeit der freien Säure bei der Verdauung sprechen, so bedarf es kaum noch eines weitern Beweises der Unrichtigkeit jener Ansicht. Demungeachtet erwähne

ich noch, dass von dem pepsinfreien säuerlichen Wasser nach Verlauf einer Stunde bei 37°, oder nach längerer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr in Lösung versetzt worden ist, als nachdem das Gemisch 24 St. und länger in dem Brütofen gestanden hat, wenn nicht etwa Fäulniss oder andere Zersetzungen eingetreten sind. Endlich aber zeigt sich auch die durch blosse Säure gelöste Albuminsubstanz durchaus verschieden vom Albuminpepton. Die Peptone können, so weit bis jetzt meine Untersuchungen reichen, auf keinem andern Wege aus den entsprechenden Nährstoffen dargestellt werden, als durch natürlichen oder künstlichen Magensaft. Sie entstehen ohne andere wesentliche Zersetzungsprodukte aus den stickstoffhaltigen Nährstoffen und werden durch die meisten Metallsalze, durch Säuren, durch Alkalien, durch Essigsäure und Blutlaugensalz nicht gefällt, wogegen die durch blosse Säuren gelösten Stoffe durch mehrere der genannten Reagentien stets präcipitirt wurden. Wir glauben sonach von jener Conjectur gänzlich absehen zu dürfen, zumal da wir ohnedies bei den Versuchen mit sehr stark verdünntem oder sehr säurehaltigem Pepsin immer die chemische Natur der gelösten Substanz geprüft haben.

Noch kann ich nicht unterlassen, gleich an dieser Stelle den Grund zu erwähnen, weshalb ich bei den vorbeschriebenen so wie bei den ferner mitzutheilenden Versuchen nicht von der zeitraubenden Anwendung des gewöhnlichen Eiweisses gekochter Eier abgestanden bin. Die Anwendung dieses unreinen mit Zellhäuten untermengten Eiweisses muss um so unchemischer erscheinen, da solches von verschiedenen Eiern nicht nur verschiedene Mengen von Alkalien und Salzen enthält, sondern da selbst das aus einem Ei entlehnte Eiweiss an verschiedenen Stellen nicht ganz gleiche Zusammensetzung hat. In chemischer Hinsicht möchten diese Versuche mit dem roh coagulirten Eiweiss allerdings unpassend und überflüssig erscheinen: allein in physiologischer Hinsicht hielt ich die darauf verwendete Mühe nicht für nutzlos; denn abgesehen davon, dass in der Wirklichkeit dem thierischen Magen kein reines Albumin zugeführt wird, so werden jene Bestimmungen doch *der* Versuche wegen wichtig, welche mit abgewogenen Mengen Eiweiss angestellt wurden, das in den Magen mit Magenfisteln versehener Hunde eingeführt wurde. Nur eine Beziehung erlaube ich mich hier in dieser Hin-

sicht hervorzuheben; wenn man z. B. weiss (wie durch die jetzt mitzutheilenden Versuche zunächst erzielt werden soll), wie viel ein Magensaft von gewisser Constitution Eiweiss aufzulösen im Stande ist, und wie viel Eiweiss im Magen eines Hundes in einer bestimmten Zeit wirklich aufgelöst wird: so kann man ungefähr berechnen, wie viel Magensaft überhaupt von dem Hunde innerhalb einer bestimmten Zeit secernirt werden wird; und wir werden so vielleicht einen kleinen Schritt vorwärts in der Erforschung der Statik der thierischen Stoffbewegungen thun können.

Zweite Versuchsreihe.

Magensaft B.

Dieses nach der oben angegebenen Methode dargestellte Verdauungsmittel hatte nach der quantitativen Analyse folgende Zusammensetzung:

Pepsin	0,060
Pepton	2,520
Salze	1,220
Chlorwasserstoff	0,726
Wasser	95,474
	100,000.

Fester Rückstand = 3,800%.

Wie gewöhnlich wurden 2 Proben dieser Flüssigkeit, eine mit α Eiweiss und die andere mit γ Eiweiss in den Brütofen gebracht.

Obgleich auch bei dieser Versuchsreihe mit jeder Probe 3 und 4 Bestimmungen des festen Rückstands vorgenommen wurden, so führe ich in dem Ferneren doch nur die Bestimmung an, nach welcher keine weitere Zunahme des festen Rückstands beobachtet wurde.

a) 12,622 Grm. der klar durchs Filter gehenden Flüssigkeit hinterliessen nach 37 St. = 0,702 Grm. oder 5,561% festen Rückstand, also = 1,761% α Eiweiss in Lösung gegangen.

b) 11,875 Grm. Flüssigkeit hinterliessen nach 37 St. 0,913 Grm. oder 7,689% festen Rückstand, demnach 3,888% γ Eiweiss verdaut.

Demnach nehmen 100 Th. einer Flüssigkeit, die neben 0,060% Pepsin 0,726% Chlorwasserstoff enthält, als Pepton auf 4,281% α Eiweiss und 6,408% γ Eiweiss.

100 Th. Pepsin verdauen 7135 Th. α Eiweiss und 10680 Th. γ Eiweiss,

100 Th. Chlorwasserstoff 589 Th. α Eiweiss und 882 Th. γ Eiweiss.

Magensaft Ba_2.

Dieser wurde durch Verdünnung des Magensafts *B* mit einem gleichen Gewichte Wasser erhalten und hatte daher folgende Zusammensetzung:

Pepsin	0,030
Pepton	1,260
Salze	0,610
Chlorwasserstoff	0,363
Wasser	97,737
	100,000.

Fester Rückstand = 1,900%.

a) 13,531 Grm. Flüssigkeit gaben nach 42 St. = 0,508 Grm. oder 3,754% festen Rückstand, also 1,854% α Eiweiss aufgenommen.

b) 7,607 Grm. Flüssigkeit gaben nach 42 St. = 0,403 Grm. oder 5,297% festen Rückstand, also 3,397% γ Eiweiss aufgenommen.

100 Th. einer Flüssigkeit, welche auf 0,030% Pepsin 0,363% Salzsäure enthält, nehmen als Pepton auf 3,114 Th α Eiweiss und 4,657 Th. γ Eiweiss:

100 Th. Pepsin verdauen 10380 Th. α Eiweiss und 15523 Th. γ Eiweiss,

100 Th. Chlorwasserstoff 858 Th. α Eiweiss und 1282 Th. γ Eiweiss.

Magensaft Ba_2c_2.

Diese Flüssigkeit wurde auf die Weise gewonnen, dass der Magensaft *B* mit einem gleichen Gewichte Wasser verdünnt wurde, dem so viel Salzsäure zugesetzt war, dass das entstandene Gemisch folgende Zusammensetzung hatte:

Pepsin	0,030
Pepton	1,260
Salze	0,610
Chlorwasserstoff	0,726
Wasser	97,374
	100,000.

Fester Rückstand = 1,900%.

a) 9,884 Grm. Flüssigkeit hinterliessen nach 45 St. = 0,524 Grm. oder 5,301% festen Rückstand, also 3,401% α Eiweiss aufgenommen.

b) 7,355 Grm. Flüssigkeit hinterliessen nach 45 St. = 0,488 Grm. oder 6,653% festen Rückstand, also 4,753% γ Eiweiss aufgelöst.

100 Th. einer Flüssigkeit, welche auf 0,030% Pepsin 0,726% Chlorwasserstoff enthält, nehmen als Pepton auf 4,661 Th. α Eiweiss und 6,013 Th. γ Eiweiss.

100 Th. Pepsin verdauen 15537 Th. α Eiweiss u. 20043 Th. γ Eiweiss,

100 Th. Chlorwasserstoff 642 Th. α Eiweiss u. 828 Th. γ Eiweiss.

Magensaft Ba_4.

Derselbe wurde erhalten, indem Magensaft *Ba_2* mit dem gleichen Gewichte Wasser verdünnt wurde, so dass er zusammengesetzt war aus:

Pepsin	0,0150
Pepton	0,6300
Salzen	0,3050
Chlorwasserstoff	0,1815
Wasser	98,8685
	100,000.

Fester Rückstand = 0,950%.

a) 10,601 Grm. Flüssigkeit hinterliessen nach 42 St. = 0,238 Grm. oder 2,245% festen Rückstand, also 1,295% α Eiweiss aufgenommen.

b) 11,935 Grm. Flüssigkeit hinterliessen nach 42 St. = 0,340 Grm. oder 2,848% festen Rückstand, also 1,898% γ Eiweiss aufgelöst.

100 Th. einer Flüssigkeit, welche auf 0,015% Pepsin 0,1815% Chlorwasserstoff enthält, nehmen als Pepton auf 1,925 Th. α Eiweiss und 2,528 Th. γ Eiweiss.

100 Th. Pepsin verdauen 12833 Th. α Eiweiss und 16853 Th. γ Eiweiss,

100 Th. Chlorwasserstoff 1061 Th. α Eiweiss und 1393 Th. γ Eiweiss.

Magensaft Ba_4c_4.

Diese Flüssigkeit wurde erhalten, indem Magensaft Ba_2c_2 mit einem gleichen Gewichte einer Salzsäurelösung verdünnt wurde, die gerade eben so viel Chlorwasserstoff als jener Magensaft enthielt.

Demnach enthielt diese Flüssigkeit:

Pepsin	0,015
Pepton	0,630
Salze	0,305
Chlorwasserstoff	0,726
Wasser	98,324
	100,000.

Fester Rückstand = 0,950%.

Auffallend war, dass hier nach je vier zu verschiedenen Zeiten gemachten Bestimmungen immer mehr α Eiweiss als γ Eiweiss in Lösung übergegangen war. Die letzten Wägungen ergaben:

a) 8,044 Grm. Flüssigkeit hinterliessen nach 46 St. = 0,330 Grm. oder 4,102% festen Rückstand, also aufgelöst = 3,152% α Eiweiss.

b) 6,254 Grm. hinterliessen nach 55 St. 0,212 Grm. oder 3,389% festen Rückstand, also aufgelöst = 2,439% γ Eiweiss.

100 Th. einer Flüssigkeit, welche neben 0,015% Pepsin 0,726% Chlorwasserstoff enthält, nehmen als Pepton auf 3,782 Th. α Eiweiss und 3,069 Th. γ Eiweiss.

100 Th. Pepsin verdauen 25213 Th. α Eiweiss und 20460 Th. γ Eiweiss,

100 Th. Chlorwasserstoff 521 Th. α Eiweiss und 422 Th. γ Eiweiss.

Magensaft Ba_8.

Derselbe wurde erhalten, indem Magensaft Ba_4 mit dem gleichen Gewichte Wasser verdünnt wurde; dieses Verdauungsmittel bestand demnach aus:

Pepsin	0,0075
Pepton	0,3150
Salzen	0,1525
Chlorwasserstoff	0,09075
Wasser	99,43425
	100,00000.

Fester Rückstand = 0,475%.

a) 13,377 Grm. hinterliessen nach 58 St. = 0,125 Grm. oder 0,933$^0_0$ festen Rückstand, also aufgelöst = 0,458$^0_0$ α Eiweiss.

b) 5,392 Grm. hinterliessen nach 55 St. = 0,069 Grm. oder 1,280$^0_0$ festen Rückstand, also aufgelöst = 0,805$^0_0$ γ Eiweiss.

100 Th. einer Flüssigkeit, die neben 0,0075$^0_0$ Pepsin 0,09075$^0_0$ Chlorwasserstoff enthält, verdauen 0,773 Th. α Eiweiss und 1,120 Th. γ Eiweiss.

100 Th. Pepsin verdauen 10306 Th. α Eiweiss und 15000 Th. γ Eiweiss,

100 Th. Chlorwasserstoff 852 Th. α Eiweiss und 1234 Th. γ Eiweiss.

Magensaft Ba_8c_8.

Dieser wurde dargestellt, in dem der Magensaft Ba_4c_4 mit einem gleichen Gewichte Wasser versetzt wurde, welches 0,726$^0_0$ Chlorwasserstoff enthielt; daher bestand dieses Verdauungsmittel aus:

Pepsin	0,0075
Pepton	0,3150
Salzen	0,1525
Chlorwasserstoff	0,7260
Wasser	98,7990
	100,0000.

Fester Rückstand = 0,475$^0_0$.

Auch bei diesem Verdauungsmittel ergab sich, dass im Gegensatze zu den meisten anderen Erfahrungen dadurch weit mehr α Eiweiss als γ Eiweiss aufgelöst wurde, und zwar bei allen einzelnen immer gleichzeitig vorgenommenen Wägungen. Die letzten Bestimmungen ergaben:

a) 6,517 Grm. schwer filtrirender und opalisirender Flüssigkeit hinterliessen 0,334 Grm. oder 5,125$^0_0$ festen Rückstand, also in 57 St. nicht mehr als in 43 St. aufgelöst, nämlich 4,650$^0_0$ α Eiweiss.

b) 5,451 Grm. langsam filtrirender Flüssigkeit hinterliessen nach 43 und nach 57 St. = 0,155 Grm. oder 2,843$^0_0$ festen Rückstand, also aufgelöst = 2,368$^0_0$ γ Eiweiss.

100 Th. einer Flüssigkeit, welche neben 0,726$^0_0$ Chlorwasserstoff nur 0,0075$^0_0$ Pepsin enthält, verdauen 4,965 Th. α Eiweiss und 2,683 Th. γ Eiweiss.

100 Th. Pepsin verdauen 66200 Th. α Eiweiss und 35773 γ Eiweiss,

100 Th. Chlorwasserstoff 684 Th. α Eiweiss und 370 Th. γ Eiweiss.

Magensaft Ba_{16} und $Ba_{16}c_{16}$.

Eine Verdauungsflüssigkeit, die noch einmal so viel Wasser enthielt als Magensaft Ba_8, gab keine übereinstimmenden Resultate mehr; das Gemisch fing bald an zu schimmeln und das Gelöste war kein reines Pepton mehr.

Der Magensaft $Ba_{16}c_{16}$ wurde durch Verdünnung des Magensafts Ba_8c_8 mit einem gleichen Gewichte Wasser dargestellt welches 0,726% Chlorwasserstoff enthielt, so dass seine Zusammensetzung:

Pepsin	0,00373
Pepton	0,15750
Salze	0,07625
Chlorwasserstoff	0,72600
Wasser	99,03650
	100,00000.

Fester Rückstand = 0,2375%.

a) Trotz viermaligen Bestimmungen des festen Rückstands bei der Probe *a* und bei *b* zeigte dieses Verdauungsmittel wie gewöhnlich constant ein grösseres Lösungsvermögen für γ Eiweiss als für α Eiweiss, während bei Ba_4c_4 und Ba_8c_8 (gewissermassen ausnahmsweise) das Gegentheil beobachtet worden war. Die Schlussbestimmungen führten nämlich zu folgenden Resultaten:

a) 8,428 Grm. hinterliessen = 0,233 Grm. oder 2,766% festen Rückstand, daher in 55 St. gelöst = 2,529% α Eiweiss.

b) 6,572 Grm. hinterliessen = 0,204 Grm. oder 3,104% festen Rückstand, also in 55 St. gelöst = 2,866% γ Eiweiss.

100 Th. einer Flüssigkeit, welche auf 0,726% Chlorwasserstoff nur 0,00375% Pepsin enthält, lösen als Pepton auf 2,686 Th. α Eiweiss und 3,024 Th. γ Eiweiss.

100 Th. Pepsin verdauen 71627 Th. α Eiweiss und 80640 Th. γ Eiweiss.

100 Th. Chlorwasserstoff 370 Th. α Eiweiss und 402 Th. γ Eiweiss.

Die Endresultate dieser Versuchsreihe sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Chiffre des Verdauungsmittels.		Verdaut werden von 100 Th. Flüssigkeit.	100 Th. Pepsin.	100 Th. Chlorwasserstoff.	
B	α	4,281	7135	589	Pepsin : *HCl* = 100 : 1210.
	γ	6,408	10680	882	*HCl* : Pepsin = 100 : 8,26.
Ba_2	α	3,114	10380	858	Verhältniss zwischen Pepsin und *HCl* wie das vorhergehende.
	γ	4,657	15523	1282	
Ba_2C_2	α	4,661	15537	642	Pepsin : *HCl* = 100 : 2420.
	γ	6,013	20043	828	*HCl* : Pepsin = 100 : 4,13.
Ba_4	α	1,925	12833	1061	Verhältniss zwischen Pepsin und *HCl* wie bei *B*.
	γ	2,528	16853	1393	
Ba_4C_4	α	3,782	25213	521	Pepsin : *HCl* = 100 : 4840.
	γ	3,069	20460	422	*HCl* : Pepsin = 100 : 2,065.
Ba_8	α	0,773	10306	852	Verhältniss zwischen Pepsin und *HCl* wie bei *B*.
	γ	1,120	15000	1234	
Ba_8C_8	α	4,965	66200	684	Pepsin : *HCl* = 100 : 9680.
	γ	2,683	35773	370	*HCl* : Pepsin = 100 : 1,037
$Ba_{16}C_{16}$	α	2,686	71627	370	Pepsin : *HCl* = 100 : 19360..
	γ	3,024	80640	402	*HCl* : Pepsin = 100 : 0,519.

Dritte Versuchsreihe.

Magensaft C.

Diese Flüssigkeit, nach der oben angegebenen Methode aus Schweinsmagen bereitet, hatte nach mehrfachen Bestimmungen folgende Zusammensetzung:

Pepsin	0,044
Pepton	0,904
Salze	0,382
Chlorwasserstoff	1,760
Wasser	96,910
	100,000..

Feser Rückstand = 1,330%.

a) 7,001 Grm. Flüssigkeit hinterliessen nach 48 St. = 0,245 Grm. oder 3,515% festen Rückstand; demnach aufgelöst = 2,185% α Eiweiss.

b) 9,249 Grm. Flüssigkeit lieferten nach 60 St. = 0,332 Grm. oder 3,592% festen Rückstand, also aufgelöst = 2,262% γ Eiweiss.

100 Th. einer Flüssigkeit, die auf 0,044% Pepsin 1,760% Chlorwasserstoff enthält, lösen als Pepton auf 3,089 Th. α Eiweiss und 3,166 Th. γ Eiweiss.

100 Th. Pepsin verdauen 7,020 Th. α Eiweiss u. 7,195 Th. γ Eiweiss,

100 Th. Chlorwasserstoff 175 Th. α Eiweiss und 180 Th. γ Eiweiss.

Mit dem Magensaft *C* wurden noch folgende Versuche angestellt, die auf die Erforschung der Geltung des phosphorsauren Kalks bei der Verdauung hinausgingen. Es war zunächst die Frage, wie viel wohl Knochenerde von einem solchen Magensafte aufgelöst werden könne. Daher wurde eine Probe des Magensafts *C* mit reinem phosphorsaurem Kalk ($\dot{C}a_3\dddot{P}$, frei von kohlensaurem und neutralem phosphorsaurem Kalk) in den Brütofen gebracht. Nach 14 Stunden ward die Menge der gelösten Knochenerde zweimal auf doppeltem Wege bestimmt; nämlich durch Verdunsten der Lösung mit Eisen, und andererseits durch einfache Fällung mittelst Aetzammoniak u. s. w. Nach der ersten Methode zeigten sich im Mittel zweier ziemlich übereinstimmender Versuche von 100 Th. Magensaft $C = 1,856$ Th. Knochenerde aufgelöst; nach der zweiten dagegen, wo die präcipitirte Knochenerde trotz des sorgfältigsten Auswaschens beim Glühen erst viel Kohle ausschied und sich nur langsam weissbrennen liess, $= 1,903$ Th. Im Mittel dieser 4 Versuche waren also von 100 Th. dieses Verdauungsmittels $= 1,880$ Th. Knochenerde oder von 100 Th. Chlorwasserstoff $= 106,8$ Th. basisch phosphorsaurer Kalk gelöst worden. Wäre diesen Zahlen ein grösseres Vertrauen zu schenken, als sie nach der Methode der Analyse verdienen, so würde man annehmen müssen, dass gerade 4 Aeq. Chlorwasserstoff in jener Verdünnung verwendet worden seien, um 1 Aeq. basisch phosphorsauren Kalk ($\dot{C}a_3\dddot{P}$) aufzulösen. 4 Aeq. $HCl = 146 : 1$ Aeq. $\dot{C}a_3\dddot{P} = 155 = 100 : 106,4$. Der Theorie nach sollten aber zur Lösung des basisch phosphorsauren Kalks nur zwei Aequivalente Chlorwasserstoff erforderlich sein; man könnte also zu der Meinung verleitet werden, dass nur die Hälfte des in jenem Magensafte enthaltenen Chlorwasserstoffs als freie Säure wirksam zu Lösung des Kalkphosphats gewesen sei, ja es liesse sich vielleicht hierin eine Stütze der von

C. Schmidt in Dorpat ausgesprochenen Ansicht finden, dass die Magensäure eine gepaarte Salzsäure sei und die Hälfte ihrer Sättigungscapacität verloren habe: allein abgesehen davon, dass ich selbst nicht gerade einen so hohen Werth auf diese vier allerdings übereinstimmenden Wägungen lege, so wird die ganze Betrachtungsweise doch dadurch etwas zweifelhaft, dass G. Bischoff (Schweigg. Journ. LXVII, 39) bei Untersuchung der auflösenden Kraft der Salzsäure für phosphorsauren Kalk gefunden hat, es werde mit jedem Grade der Verdünnung der Säure eine gewisse Menge Kalkphosphat mehr aufgelöst.

Zur möglichen Entscheidung dieser Frage schien es mir aber besonders wichtig, zu untersuchen, welche Wirksamkeit ein solcher mit basisch phosphorsaurem Kalk gesättigter Magensaft auf die Verdauung des Eiweisses äussere. Dieser kalkphosphathaltige Magensaft wurde daher mit α Eiweiss in den Brütofen gebracht.

7,954 Grm. Flüssigkeit lieferten nach 27 St. = 0,427 Grm. oder 5,368% festen Rückstand; 9,564 Grm. Flüssigkeit lieferten nach 48 St. = 0,517 Grm. oder 5,406% festen Rückstand; also waren in (5,406 — 1,33 — 1,88) = 2,196 Th. α Eiweiss gelöst worden, während nach der obigen Bestimmung der nicht mit Kalkphosphat gesättigte Magensaft ziemlich dieselbe Quantität α Eiweiss, nämlich = 2,185% auflöste. Dieser Magensaft hatte also durch die Aufnahme von basisch phosphorsaurem Kalk nichts an seiner verdauenden Kraft eingebüsst, und man hätte, spräche nicht die später anzuführende Erfahrung dagegen, hieraus wenigstens so viel schliessen können, dass, da ohne Zweifel ein Theil der freien Salzsäure durch Phosphorsäure vertreten wird, äquivalente Mengen von Phosphorsäure die Salzsäure bei der künstlichen Verdauung ersetzen können.

Magensaft Ca_2.

Diese Flüssigkeit, durch Verdünnung des Magensafts *C* mit einem gleichen Gewichte Wasser erhalten, bestand aus:

Pepsin	0,022
Pepton	0,452
Salzen	0,191
Chlorwasserstoff	0,880
Wasser	98,455
	100,000.

Fester Rückstand 0,665%.

a) 7,870 Grm. Flüssigkeit hinterliessen nach 42 St. = 0,233 Grm. oder 2,961% festen Rückstand; also waren = 2,296% α Eiweiss aufgelöst worden.

b) 8,646 Grm. Flüssigkeit hinterliessen nach 42 St. = 0,356 Grm. oder 4,120% festen Rückstand; also waren = 3,455% γ Eiweiss gelöst worden.

100 Th. einer Flüssigkeit, welche 0,022% Pepsin und 0,880% Chlorwasserstoff enthält, lösen als Pepton auf 2,748 Th. α Eiweiss und 3,907 Th. γ Eiweiss.

100 Th. Pepsin verdauen 12491 Th. α Eiweiss u. 17759 Th. γ Eiweiss.

100 Th. Chlorwasserstoff 312 Th. α Eiweiss und 444 Th. γ Eiweiss.

Magensaft Ca_4.

Dargestellt durch Verdünnung des Magensafts Ca_2 mit einem gleichem Gewichte Wasser musste diese Flüssigkeit enthalten:

Pepsin	0,011
Pepton	0,226
Salze	0,095
Chlorwasserstoff	0,440
Wasser	99,228
	100,000.

Fester Rückstand 0,332%.

a) 6,308 Grm. Flüssigkeit hinterliessen nach 48 St. = 0,235 Grm. oder 3,726% festen Rückstand, daher = 3,394% α Eiweiss aufgelöst.

b) 9,110 Grm. Flüssigkeit hinterliessen nach 48 St. = 0,357 Grm. oder 3,919% festen Rückstand, also = 3,587% γ Eiweiss aufgenommen.

100 Th. einer Flüssigkeit, die 0,011% Pepsin und 0,440% Chlorwasserstoff enthält, lösen als Pepton auf 3,620 Th. α Eiweiss und 3,813 Th. γ Eiweiss.

100 Th. Pepsin verdauen 32909 Th. α Eiweiss und 34664 Th. γ Eiweiss,

100 Th. Chlorwasserstoff 823 Th. α Eiweiss und 866 Th. γ Eiweiss.

Magensaft Ca_8.

Diese Flüssigkeit, durch Verdünnung des vorigen Verdauungsmittels mit dem gleichen Gewichte Wasser entstanden, enthielt:

Pepsin	0,0055
Pepton	0,1130
Salze	0,0475
Chlorwasserstoff	0,2200
Wasser	99,6140
	100,0000.

Fester Rückstand = 0,166%.

a) 6,885 Grm. Flüssigkeit hinterliessen nach 48 St. = 0,135 Grm. oder 1,961% festen Rückstand;

b) 9,983 Grm. Flüssigkeit hinterliessen nach 43 St. = 0,202 Grm. oder 2,023% festen Rückstand.

Demnach sind in 43 St. = 1,795% α Eiweiss und 1,858% γ Eiweiss gelöst worden.

100 Th. einer Flüssigkeit, die neben 0,0055% Pepsin 0,2200% Chlorwasserstoff enthält, lösen daher als Pepton auf 1,908 Th. α Eiweiss und 1,971 Th. γ Eiweiss.

100 Pepsin verdauen 34691 Th. α Eiweiss u. 35836 Th. γ Eiweiss,

100 Th. Chlorwasserstoff 867 Th. α Eiweiss und 896 Th. γ Eiweiss.

Magensaft Ca_{16}.

Dieser wurde durch Verdünnung der vorigen Verdauungsflüssigkeit mit dem gleichen Gewichte Wasser hergestellt; er musste daher enthalten:

Pepsin	0,00275
Pepton	0,05650
Salze	0,02375
Chlorwasserstoff	0,11000
Wasser	99,80700
	100,00000.

Fester Rückstand = 0,083%.

a) 7,751 Grm. Flüssigkeit hinterliessen nach 42 St. = 0,045 Grm. oder 0,581% festen Rückstand.

b) 6,315 Grm. Flüssigkeit hinterliessen nach 42 St. = 0,051 Grm. oder 0,823% festen Rückstand; demnach sind in 42 St. = 0,498% α Eiweiss und 0,740% γ Eiweiss gelöst worden.

100 Th. Flüssigkeit, die 0,00275 Th. Pepsin und 0,11 Th. Chlorwasserstoff enthalten, lösen daher als Pepton auf 0,554 Th. α Eiweiss und 0,796 Th. γ Eiweiss.

100 Th. Pepsin verdauen 20146 Th. α Eiweiss und 28946 Th. γ Eiweiss,

100 Th. Chlorwasserstoff 503 Th. α Eiweiss und 723 Th. γ Eiweiss.

Ein noch mehr verdünnter Magensaft, als der Ca_{16} war, besass keine verdauende Kraft mehr; das vom Eiweiss in Lösung übergegangene hatte nicht die Eigenschaften eines Peptones, sondern glich mehr dem Mulder'schen Proteïntritoxyd; da die Salze des α Eiweisses ausgezogen wurden, so betrug der feste Rückstand, des mit α Eiweiss behandelten Magensafts stets bedeutend mehr, als der des mit γ Eiweiss behandelten.

Magensaft Ca_8c_4.

Der Magensaft Ca_4 ward mit einem gleichen Gewichte salzsäurehaltigen Wassers verdünnt, in welchem 1,48% Chlorwasserstoff enthalten waren; daher bestand nun dieser Magensaft aus:

Pepsin	0,0055
Pepton	0,1130
Salzen	0,0475
Chlorwasserstoff	0,9800
Wasser	98,8740
	100,0000.

Fester Rückstand = 0,166%.

Hier trat wieder der bereits bei der zweiten Versuchsreihe beobachtete Fall ein, dass durch diesen Magensaft mehr α Eiweiss als γ Eiweiss verdaut wurde; nämlich:

a) 7,512 Grm. etwas trüber Flüssigkeit lieferten in 52 Stunden = 0,238 Grm. oder 3,168% festen Rückstsnd;

b) 5,531 Grm. klarer Flüssigkeit lieferten in 52 St. = 0,136 Grm. oder 2,459% festen Rückstand; also waren = 3,002% α Eiweiss und 2,293% γ Eiweiss gelöst worden.

100 Th. einer Flüssigkeit, die neben 0,96% Chlorwasserstoff nur 0,0055% Pepsin enthält, lösen demnach 3,115 Th. α Eiweiss und 2,406 Th. γ Eiweiss,

100 Th. Pepsin verdauen 56636 Th. α Eiweiss und 43745 Th. γ Eiweiss.

100 Th. Chlorwasserstoff 324 Th. α Eiweiss und 250 Th. γ Eiweiss.

Magensaft $Ca_{16}c_4$.

Durch Verdünnung des vorigen Magensafts mit einem gleichen Gewichte Wasser erhalten, besteht er aus:

Pepsin	0,00275
Pepton	0,05650
Salzen	0,02375
Chlorwasserstoff	0,48000
Wasser	99,43700
	100,00000.

Fester Rückstand = 0,083%.

a) 3,633 Grm. etwas trüber Flüssigkeit lieferten in 49 St. = 0,112 Grm. oder 3,083% festen Rückstand;

b) 3,364 Grm. klarer Flüssigkeit lieferten in 49 St. = 0,086 Grm. oder 2,557% festen Rückstand; also waren 3,000% α Eiweiss und 2,474% γ Eiweiss gelöst worden.

100 Th. einer Flüssigkeit, die neben 0,48% Chlorwasserstoff nur 0,00275% Pepsin enthält, lösen daher als Pepton 3,056 Th. α Eiweiss und 2,530 Th. γ Eiweiss.

100 Th. Pepsin verdauen 111127 Th. α Eiweiss und 92000 Th. γ Eiweiss,

100 Th. Chlorwasserstoff 637 Th. α Eiweiss und 527 Th. γ Eiweiss.

Magensaft $Ca_{32}c_4$.

100 Th. einer Flüssigkeit, welche neben 0,24% Chlorwasserstoff nur 0,001375% Pepsin enthielt, lösten in 62 St. als Pepton 2,206 Th. α Eiweiss und 2,527 Th. Eiweiss.

100 Th. Pepsin verdauten demnach 167710 Th. α Eiweiss und 183782 Th. γ Eiweiss,

100 Th. Chlorwasserstoff 919 Th. α Eiweiss und 1053 Th. γ Eiweiss.

Magensaft $Ca_{64}c_4$.

100 Th. einer Flüssigkeit, welche neben 0,12% Chlorwasserstoff nur 0,000687% Pepsin enthält, löst in 80 St. als Pepton 1,354 Th. α Eiweiss und 1,450 Th. γ Eiweiss.

100 Th. Pepsin verdauen 197090 Th. α Eiweiss u. 211062 Th. γ Eiweiss,

100 Th. Chlorwasserstoff 1128 Th. α Eiweiss und 1208 Th. γ Eiweiss.

Die Endresultate dieser Versuchsreihe übersieht man in folgender Tabelle:

Chiffre des Magensafts.		Verdaut wurden von 100 Th. Flüssigkeit.	100 Th. Pepsin.	100 Th. Chlorwasserstoff.	
C	α	3,089	7020	175	Pepsin : *HCl* = 100 : 4000.
	γ	3,166	7195	180	*HCl* : Pepsin = 100 : 2,5.
Ca_2	α	2,748	12491	312	Verhältniss zwischen Pepsin u. *HCl* wie bei C.
	γ	3,907	17759	444	
Ca_4	α	3,620	32909	823	
	γ	3,813	34664	866	
Ca_8	α	1,908	34691	867	
	γ	1,971	35836	896	
Ca_{16}	α	0,554	20146	503	
	γ	0,796	28946	723	
Ca_8c_4	α	3,115	56636	324	Pepsin : *HCl* = 100 : 1745.
	γ	2,406	43745	250	*HCl* : Pepsin = 100 : 5,73.
$Ca_{16}c_4$	α	3,056	111127	637	Verhältniss zwischen Pepsin u. *HCl* wie bei Ca_8c_4.
	γ	2,530	92000	527	
$Ca_{32}c_4$	α	2,206	167710	919	
	γ	2,527	183782	1053	
$Ca_{64}c_4$	α	1,354	197090	1128	
	γ	1,450	211062	1208	

Vierte Versuchsreihe.

Magensaft D.

Diese Flüssigkeit war aus der Schleimhaut des Schweinsmagens mit Ausschluss des röthlichen Drüsengürtels dargestellt worden.

Die Zusammensetzung dieses Magensafts wurde im Mittel zweier Analysen gefunden:

Pepsin	0,024
Pepton	1,968
Salze	0,532
Chlorwasserstoff	1,132
Wasser	96,344
	100,000.

Pepsin : *HCl* = 100 : 4717. *HCl* : Pepsin = 100 : 2,12.

Von diesem Magensafte ward eine Probe *a* mit *α* Eiweiss, eine Probe *b* mit *γ* Eiweiss, eine Probe *c* mit *β* Eiweiss, eine andere *d* mit Globulin und endlich eine *e* mit Caseïn in den Brütofen gebracht.

a) 100 Th. der Flüssigkeit hatten in
60 St. in Lösung versetzt = 2,443 Th. *α* Eiweiss,
b) 100 „ do. . . . . = 2,087 „ *γ* „
c) 100 „ do. . . . . = 1,445 „ *β* „
d) 100 „ do. . . . . = 1,234 „ Globulin,
e) 100 „ do. . . . . = 2,560 „ Caseïn.

Hierbei ist das in dem Verdauungsmittel enthaltene Pepton der Zahl der während des Versuchs verdauten Nährsubstanz nicht zugerechnet. Auffallend ist, dass vom *α* Eiweiss mehr in Lösung versetzt worden ist, als vom *γ* Eiweiss; wir haben diese Erfahrung einige Male bei Anwendung eines salzsäurereicheren Magensafts gemacht; die je 3 mit der Probe *a* und *b* zu verschiedenen Zeiten gemachten Beobachtungen waren sämmtlich übereinstimmend; indessen könnte diese Differenz wohl von einem zufällig grössern Salzgehalte, der angewendeten *α* Eiweissstückchen hergerührt haben, zumal da zu jeder Probe eine möglichst grosse Menge der zu verdauenden Substanz zugesetzt wurde; es dürfte also wohl die Vermehrung des festen Rückstands der Probe *a* von in grösserer Menge aufgenommenen Alkalisalzen abzuleiten sein.

Merkwürdig ist ferner, dass *β* Eiweiss, welches doch unter den 3 Eiweisssorten am wenigsten Salze enthielt, die der Verdauungskraft des Magensafts hätten nachtheilig sein können, doch in diesem Versuche wie bei mehreren andern in weit geringerer Menge als *α* und *γ* Eiweiss gelöst wurde.

Globulin wird, wie nicht allein dieser Versuch, sondern auch der nachfolgende und einige andere erweisen, immer in geringerer Menge verdaut, als Eiweiss.

Die Probe *e* mit Caseïn hatte ausserordentlich viel von dem letzteren aufgelöst; es zeigte sich aber, dass das Caseïn zum grössten Theil nicht in Pepton übergegangen war; es war also wohl die freie Salzsäure, die allein zur Lösung unveränderten oder salzsauren Caseïns beigetragen hatte; dafür spricht auch der folgende Versuch mit einem verdünnteren Magensafte Da_2, wo die andern Nährsubstanzen sämmtlich in grösserer Menge als in *D* gelöst sind, bis auf das Caseïn, dessen Zahl dort selbst unter die des α Eiweisses sinkt.

Magensaft Da_2.

Da dieser Magensaft aus dem vorigen durch Verdünnung mit einem gleichen Gewichte Wasser entstanden war, so musste er enthalten:

Pepsin	0,012
Pepton	0,984
Salze	0,266
Chlorwasserstoff	0,566
Wasser	98,172
	100,000.

Von diesem Magensafte wurden 5 Proben mit denselben Nährsubstanzen versetzt, wie Magensaft *D*.

a) 100 Th. Flüssigkeit hatten in 52 St. in Lösung versetzt . . = 2,458 Th. α Eiweiss,
b) 100 „ do. . . . . . . = 2,250 „ γ „
c) 100 „ do. . . . . . . = 1,735 „ β „
d) 100 „ do. . . . . . . = 1,604 „ Globulin,
e) 100 „ do. . . . . . . = 1,753 „ Caseïn.

Mit dem Magensafte *D* stellte ich noch eine der oben bereits bei *C* mitgetheilten ähnliche Untersuchung an, welche aber ein ganz verschiedenes Resultat gab. Dieser Magensaft ward nämlich ganz wie der *C* mit basisch phosphorsaurem Kalk (von derselben Darstellung wie der oben angewendete) im Brütofen 12 St. lang digerirt; 100 Th. desselben hatten (im Mittel von 4 Versuchen) = 2,604 Th. Kalkphosphat aufgelöst. Da das Verhältniss der wasserfreien Salzsäure in dem Magensafte zu dem gelösten Kalkphosphat wie 100 : 283 ist, 2 Aeq. *HCl* (= 73) sich zu $\dot{C}a_3\dddot{\ddot{P}}$ (= 155) verhalten wie 100 : 212,3 : so sind hier, wie die Theorie verlangt, neben saurem phosphorsaurem Kalk (= $\dot{C}a.\dot{H}_2\ddot{\ddot{P}}$) = 2 Aeq. Chlorcalcium gebildet und somit

alle freie Säure des Magensafts gesättigt worden. Dieser mit Kalkphosphat gesättigte Magensaft zeigte aber bei den Versuchen mit verschiedenen Substanzen nicht das geringste Verdauungsvermögen. Um so auffallender bleibt es aber, dass der mit Kalkphosphat versetzte Magensaft *C*, in welchem auf diese Weise die Hälfte der Salzsäure gesättigt war, nicht das geringste von seinem Verdauungsvermögen verloren hatte.

Ich wiederholte daher diesen Versuch mit einem Magensafte von anderer Zusammensetzung (0,020$\frac{0}{0}$ Pepsin, 2,266$\frac{0}{0}$ Pepton und Salze, 0,238$\frac{0}{0}$ Chlorwasserstoff); erhielt aber hier dieselben Resultate, wie bei Magensaft *D*.

Fünfte Versuchsreihe.

Magensaft E.

Diese Flüssigkeit wurde wie Magensaft *D* aus der Schleimhaut des Schweinsmagens mit Ausschluss des Drüsengürtels dargestellt, und zwar absichtlich bei der Digestion das submucöse Gewebe nicht getrennt, damit viel Leimpepton in die Flüssigkeit überging.

Er wurde zusammengesetzt gefunden:

Pepsin	0,042
Pepton	3,882
Salze	0,608
Chlorwasserstoff	0,478
Wasser	94,990
	100,000.

Fester Rückstand = 4,532$\frac{0}{0}$. Pepsin : *HCl* = 100 : 1138 oder 8,8 : 100.

Durch 100 Th. Flüssigkeit wurden in Lösung versetzt in 48 St.:

a) 1,366 Th. α Eiw. + 3,882 Th. bereits gelöst. Peptons = 5,248 Th.
b) 1,258 „ β „ + — „ „ „ „ = 5,140 „
c) 1,684 „ γ „ + — „ „ „ „ = 5,566 „

Magensaft Ea_2.

Durch Verdünnung des vorigen erhalten, besteht er aus:

Pepsin	0,021
Pepton	1,941
Salzen	0,304
Chlorwasserstoff	0,239
Wasser	97,495
	100,000.

Proportion zwischen Pepsin und Chlorwasserstoff wie bei *E*.

Durch 100 Th. Flüssigkeit wurden in 48 St. in Lösung versetzt:

a) 0,863 Th. α Eiw. + 1,941 Th. bereits gelöst. Peptons = 2,804 Th.
b) 0,757 „ β „ + — „ „ „ „ = 2,698 „
c) 0,988 „ γ „ + — „ „ „ „ = 2,929 „

Als diese Flüssigkeiten 60 St. im Brütofen gestanden hatten, zeigte sich auf deren Oberfläche etwas Schimmel, was sonst noch bei keiner Probeflüssigkeit beobachtet worden war.

Um nun zu erfahren, ob Milchsäure wenigstens theilweise die Salzsäure bei der Verdauung ersetzen könne, wurde der Magensaft *E* mit einem gleichen Gewichte Wasser versetzt, welches äquivalente Mengen Salzsäure und Milchsäure enthielt. Die eine Mischung ward nämlich erhalten, indem Magensaft *E* mit einem gleichen Gewichte Wasser vermischt wurde, welches 0,312% Chlorwasserstoff enthielt, = Magensaft Ea_2c_2; die andere, indem Magensaft *E* mit einem gleichen Gewichte Wasser versetzt wurde, welches 0,694% hypothetisch wasserfreie Milchsäure enthielt, = Ea_2cl.

Magensaft Ea_2c_2.

Die Zusammensetzung dieser Flüssigkeit war:

Pepsin	0,021
Pepton	1,941
Salze	0,304
Chlorwasserstoff	0,395
Wasser	97,339
	100,000.

Durch 100 Th. Flüssigkeit wurden in 51 St. in Lösung versetzt:

a) 0,946 Th. α Eiweiss } + 1,941 Th. Pepton = { 2,887 Th.
b) 1,217 „ γ „ } { 3,158 „

Magensaft Ea_2cl.

Die Zusammensetzung desselben war:

Pepsin	0,021
Pepton	1,941
Salze	0,304
Chlorwasserstoff	0,239
Milchsäure	0,347
Wasser	97,148
	100,000.

Da 0,347 Milchsäure und 0,156 Salzsäure ziemlich äquivalent sind, so ist die Sättigungscapacität der Säure des Magensafts Ea_2c_2 gleich zu achten der des Magensafts Ea_2cl. Es wäre daher zu erwarten gewesen, dass von dieser Flüssigkeit gerade ebensoviel Eiweiss gelöst würde, als von der vorigen. Wir führen hier jedoch nur das Resultat an, ohne aus dieser einzigen Beobachtung einen Schluss ziehen zu wollen.

100 Th. solchen Magensafts versetzen in 51 St in Lösung:

a) 0,908 Th. α Eiweiss} + 1,941 Th. Pepton = { 2,849 Th.
b) 1,635 „ γ „ } { 3,576 „

Sechste Versuchsreihe.

Magensaft F.

Auch diese Flüssigkeit war aus der Magenschleimhaut ohne Drüsengürtel bereitet; sie bestand aus:

Pepsin	0,068
Pepton	2,674
Salzen	0,946
Chlorwasserstoff	0,628
Wasser	95,684
	100,000.

Von 100 Th. dieser Flüssigkeit wurden in Lösung versetzt:

a) 1,877 Th. α Eiweiss} + 2,674 Th. Pepton = { 4,551 Th.
b) 2,984 „ γ „ } { 5,658 „

100 Th. derselben Flüssigkeit mit 0,955 Th. Salmiak versetzt, lösten in derselben Zeit nur 1,296 Th. α Eiweiss und 1,514 Th. γ Eiweiss auf; 100 Th. des Magensafts *F* mit 5,126 Th. Salmiak versetzt, vermochten dagegen nur 0,382 Th. α Eiweiss und 0,355 Th. γ Eiweiss aufzulösen.

100 Th. des Magensafts *F*, in dem 7,321 Th. Salpeter auf-

gelöst waren, brachte nur 0,488 Th. vom *α* Eiweiss und 0,329 Th. vom *γ* Eiweiss in Lösung; das gelöste war aber kein Pepton.

100 Th. des Magensafts *F*, dem 0,81 Th. gewöhnliches phosphorsaures Natron (krystallisirt) zugefügt waren, hatten vom *α* Eiweiss 0,834 und vom *γ* Eiweiss 0,564 Th. aufgenommen; aber auch dieses bestand zum Theil aus Salzen, zum Theil aus unverändertem Eiweiss.

Ganz derselbe Erfolg wurde beobachtet, wenn dem Magensafte Seignettesalz (2,523 Th.) zugesetzt wurde.

Es ist somit ausser Zweifel gesetzt, dass, wenn *Alkalisalze* in einiger Menge dem Magensafte zugesetzt und nicht, wie bei der natürlichen Verdauung, schnell wieder entfernt werden, die verdauende Kraft eines Magensafts erheblich vermindert oder völlig aufgehoben wird.

Siebente Versuchsreihe.

Magensaft G.

Derselbe wurde erhalten, indem die zerschabten Theile des Drüsengürtels aus Schweinsmagen mit Wasser und etwas *Phosphorsäure* digerirt wurden. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Pepsin	0,048
Pepton	0,789
Salzen	0,419
Phosphorsäure	3,080
Wasser	95,664
	100,000.

Von 100 Th. dieser Flüssigkeit wurden in 44 St. in Lösung versetzt = 1,181 Th. *α* Eiweiss, 0,942 Th. *β* Eiweiss und 0,945 Th. *γ* Eiweiss; rechnet man hierzu das bereits im Magensafte enthaltene Pepton, so ergeben sich folgende Lösungsverhältnisse:

	Verdaut wurden von			
	100 Th. Flüssigkeit.	100 Th. Pepsin.	100 Th. Phosphorsäure.	
Magensaft *G* *α*	1,970	4104	64	Pepsin : PO_5 = 100 : 6417.
β	1,731	3606	56	PO_5 . Pepsin = 100 : 1,56.
γ	1,734	3612	56	

Obgleich aus dem Resultate dieser Beobachtungen schon mit grosser Wahrscheinlichkeit zu ersehen ist, dass die Phosphorsäure als mitwirkendes Mittel bei der Verdauung der Salzsäure bei weitem nachsteht, so bedarf dieser Gegenstand doch noch weiterer Untersuchung. Da auch ein Ueberschuss von Salzsäure die verdauende Kraft eines Magensafts sehr vermindert, so könnte hier wohl die verhältnissmässig grosse Menge von Phosphorsäure die Ursache gewesen sein, dass nur so geringe Mengen von Eiweiss in Pepton verwandelt wurden.

Achte Versuchsreihe.

Magensaft H.

Diese Flüssigkeit ward aus dem Drüsengürtel des Schweinsmagens und *Milchsäure* erhalten. Im Mittel mehrerer Bestimmungen ward sie zusammengesetzt gefunden aus:

Pepsin	0,034
Pepton	1,042
Salzen	0,536
Milchsäurehydrat	1,120
Wasser	97,298
	100,000.

Nebenbei sei hier bemerkt, dass diese Flüssigkeit beim Verdunsten ohne metallisches Eisen oder Talkerde sehr viel salzsaure Dämpfe entwickelte, dass aber der Rückstand nicht blau oder braun wurde, wie jener, der aus mit Salzsäure versetztem und nicht neutralisirtem Verdauungsgemisch erhalten wird. Die frischbereitete Flüssigkeit war übrigens anfangs etwas trüb, klärte sich aber beim Stehen in gewöhnlicher Temperatur nach 24 bis 36 Stunden. Natürlich wurde nur die klare Flüssigkeit zu den Versuchen benutzt. Dieser Magensaft erhielt sich übrigens selbst in stark verdünntem Zustande 8 Wochen lang unverändert, d. h. er zeigte weder eine Trübung noch Schimmelbildung, auch hatte er, wie ein besonderer Versuch lehrte, nichts an verdauender Kraft verloren.

100 Th. dieses Verdauungsmittels wandelten in 46 St. in Pepton um: 1,261 Th. α Eiweiss, 2,226 Th. β Eiweiss und 1,708 Th. γ Eiweiss; rechnet man hierzu das bereits im Magensaft gelöste Pepton, so sind durch 100 Th. einer Flüssigkeit, die

neben 0,034% Pepsin 1,120% Milchsäurehydrat enthielt = 2,273 Th. α, 3,238 Th. β und 2,720 Th. γ Eiweiss verdaut worden.

Magensaft Ha_2.

Durch Verdünnung des vorigen mit einem gleichen Gewichte Wasser entstandene Zusammensetzung:

Pepsin	0,017
Pepton	0,506
Salze	0,268
Milchsäurehydrat	0,560
Wasser	98,649
	100,000.

100 Th. dieses Verdauungsmittels setzten in 48 St. in Lösung = 1,215 Th. α Eiweiss, 1,604 Th. β Eiweiss und 1,718 Th. γ Eiweiss; also sind, wenn das in dem Safte bereits enthaltene Pepton zugerechnet wird, von 100 Flüssigkeit = 1,721 Th. α, 2,110 Th. β und 2,224 Th. γ Eiweiss in Pepton verwandelt worden.

Bei stärkerer Verdünnung gab der milchsäurehaltige Magensaft sehr schwankende Resultate, wie aus dem folgenden Versuche zu ersehen ist.

Magensaft Ha_4.

Durch Verdünnung des vorigen mit einem gleichen Gewichte Wasser erhalten.

Pepsin	0,0085
Pepton	0,2530
Salze	0,1340
Milchsäurehydrat	0,2800
Wasser	99,3245
	100,0000.

100 Th. Flüssigkeit lösten vom α Eiweiss = 0,525 Th. und vom γ Eiweiss = 0,389 Th.; + Pepton = 0,778 Th. α und 0,642 Th. γ Eiweiss.

Chiffre des Magensafts		Verdaut wurden von 100 Th. Flüssigkeit.	100 Th. Pepsin.	100 Th. Milchsäurehydrat.	
H	α	2,273	6680	203	
	β	3,238	9524	289	
	γ	2,720	8000	243	
Ha_2	α	1,721	10123	307	Pepsin : Milchsäurehydrat = 100 : 3294 oder 3,035 : 100
	β	2,110	12353	375	
	γ	2,224	13082	397	
Ha_4	α	0,778	9153	278	3294 $La\dot{H}$ äquivalent 1336 HCl 100; $La\dot{H}$ äquivalent 40,55 HCl
	γ	0,642	7553	230	

Wenn man diese Zahlen, indem man dem Milchsäurehydrat ein Aequivalent Chlorwasserstoff substituirt, mit den obigen unter Anwendung von Salzsäure erhaltenen Resultaten, namentlich denen der zweiten Versuchsreihe vergleicht, so finden wir eine solche Uebereinstimmung, wie sie bei solchen Untersuchungen kaum besser erwartet werden kann. Freilich ist zu erwägen, dass durch die zugesetzte Milchsäure ein Theil der in der Flüssigkeit enthaltenen Chloride zersetzt worden ist, so dass hier ganz wie im natürlichen Magensafte sich neben Chloriden und milchsauren Salzen freie Salzsäure und Milchsäure befanden. Später mitzutheilende Versuche, angestellt mit peptonfreiem und salzarmem Pepsin, werden die Behauptung mehr als wahrscheinlich machen, dass bei der Verdauung äquivalente Mengen von Salzsäure und Milchsäure einander vertreten können.

Neunte Versuchsreihe.

Magensaft J.

Diese Versuchsreihe bezog sich auf die Wirksamkeit der *Essigsäure* bei der Verdauung. Um einen möglichst reinen und zwar salzarmen Magensaft zu erhalten, wurden die schleimigen Theile der Magensaftdrüsen erst 2 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur mit essigsäurehaltigem Wasser digerirt; dann die Flüssigkeit von dem scheinbar unveränderten Schleime abgegossen und der Rückstand mit essigsäurehaltigem Wasser

in den Brütofen gebracht. Nach 2 Stunden wurde eine schmutzig-röthliche, trübe Flüssigkeit erhalten, die jedoch vollkommen farblos und klar durchs Filter ging. Bei der Analyse wurden in 100 Th. derselben gefunden:

Pepsin	0,042
Pepton	0,651
Salze	0,077
Essigsäurehydrat	1,832
Wasser	97,398
	100,000.

Von 100 Th. dieser Flüssigkeit wurden 1,094 Th. α Eiweiss und 0,783 γ Eiweiss aufgenommen; rechnet man hierzu das bereits gelöste Pepton, so ergiebt sich für $\alpha = 1{,}754$, für $\beta =$ 1,434 Th.

Magensaft Ja_2.

Durch Verdünnung des vorigen mit dem gleichen Gewichte Wasser erhalten; daher zusammengesetzt aus:

Pepsin	0,0210
Pepton	0,3255
Salzen	0,0385
Essigsäurehydrat	0,9160
Wasser	98,6990
	100,0000.

Von 100 Th, dieser Flüssigkeit wurden in 52 St. 0,573 Th. α Eiweiss und 0,406 Th. γ Eiweiss aufgenommen; rechnet man hierzu das bereits gelöste Pepton, so erhält man für $\alpha = 0{,}898$ Th. und für $\gamma = 0{,}711$ Th.

Magensaft Fi.

Dieser wurde erhalten, indem zu Magensaft *F* der sechsten Versuchsreihe eine der freien Salzsäure dieses Magensafts äquivalente Menge krystallisirtes essigsaures Natron gesetzt wurde, so dass jene Flüssigkeit nun anstatt 0,628 Th. Chlorwasserstoff = 1,032 Essigsäure und 1,007 Th. Chlornatrium enthielt. Seine Zusammensetzung war alsdann:

Pepsin	0,068
Pepton	2,674
Salze	0,946
Chlornatrium	1,007
Essigsäurehydrat	1,032
Wasser	96,767
	102,494.

102,5 Th. dieser Flüssigkeit nahmen in 49 St. = 0,860 Th. α Eiweiss und 0,637 Th. γ Eiweiss auf, also, wenn das bereits gelöste Pepton zugerechnet wird, = 3,534 Th. von α und 3,311 Th. von γ Eiweiss.

Chiffre des Magensafts.		Verdaut wurden von 100 Th. Flüssigkeit.	100 Th. Pepsin.	100 Th. Säure.	
J	α	1,754	4176	95	Pepsin : Essigsäurehydrat = 100 : 4362 oder 2,29 : 100,
	γ	1,434	3414	78	
Ja₂	α	0,898	4276	98	
	γ	0,711	3386	77	
F	α	4,551	6700	724	Pepsin : Chlorwasserstoff = 100 : 924 oder 10,8 : 100.
	γ	5,658	8321	901	
Fi	α	3,534	5200	342	Pepsin zu Essigsäurehydrat = 100 : 1518 oder 6,6 : 100.
	γ	3,311	4870	821	

Es geht aus dieser Versuchsreihe deutlich hervor dass die Essigsäure, gleich der Phosphorsäure, ein weit geringeres Verdauungsvermögen besitzt, als Salzsäure oder Milchsäure, und dass dasselbe in keinem nachweisbaren Verhältniss zu den Aequivalenten der letztern beiden Säuren steht.

Mehrere der Fragen, die durch diese Versuche noch nicht ihre Erledigung gefunden haben, hoffe ich in einem der nächsten Berichte zu beantworten und durch mehrere ähnliche Versuchsreihen, ausgeführt mit natürlichem Magensaft, so wie mit Gemischen von reinerm Pepsin und Säuren dem Hauptzwecke dieser Untersuchungen, für den Chemismus der Magenverdauung eine Formel zu finden, wenigstens näher zu kommen, als dies durch die hier mitgetheilten Zahlenresultate gelungen ist.

XIX.

Ueber das photochromatische Bild des Sonnenspektrums und die in der Camera obscura erhaltenen farbigen Bilder.

Von

Edmund Becquerel.

(Ann. de chim. et de phys. XXV, 447.)

I. Zubereitung der zur Aufnahme des Bildes bestimmten Substanz.

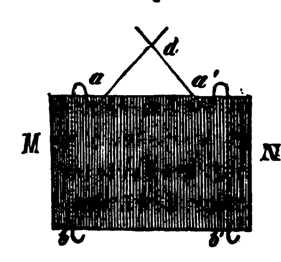
Im Anfang des verflossenen Jahres machte ich die Beobachtung, dass es möglich sei, eine Oberfläche so zu bereiten, dass dieselbe in dem Lichte genau nach den Farben der auf sie fallenden Sonnenstrahlen gefärbt wird. Das Resumé dieser Resultate und einige Details hinsichtlich der Zubereitung der Verbindung, welche die erwähnte Erscheinung veranlasst, befinden sich in diesem Journal Bd. XLIV, S. 358.

Der Körper, welcher die sonderbare Eigenschaft besitzt, auf chemischem Wege bedruckt zu werden, ist ein Chlorsilber, das man erhält, indem man unter gewissen Umständen eine gut polirte Silberplatte mit Chlor in Berührung bringt. Die ersten Effekte von Färbung bemerkte ich an einer Silberplatte, die einige Augenblicke der Einwirkung von Chlor, das sich aus einem bei 10° gesättigten Chlorwasser entwickelte, ausgesetzt gewesen war. Seitdem ist es mir gelungen, ähnliche Effekte zu erhalten, indem ich die Schicht durch Eintauchen einer versilberten Platte in Chlorüre (Kupferchlorid, Eisenchlorid etc.) oder in unterchlorigsaure Salze (unterchlorigsaures Natron und Kali), dicker darstellte. Aber nie erhielt ich bessere Resultate als durch Anwendung der voltaischen Säule, indem ich die Metallplatte an den positiven Pol in mit Chlorwasserstoffsäure angesäuertes Wasser brachte, damit das Chlor *in statu nascenti* an die Oberfläche der Platte gelangte. Ich muss bemerken, dass ich durch die Anwendung von trocknem Chlor niemals genügende Resultate erhalten habe. Obgleich sich nach allen diesen Methoden nur Verbindungen des Chlors mit dem Silber bilden, so sind doch die Oberflächen in Bezug auf ihre Empfindlichkeit sehr von

einander verschieden. Fast alle färben sich im weissen Lichte grau oder dunkelviolett, diejenige ausgenommen, die man durch Eintauchen in eine verdünnte Lösung von Kupferchlorid*) erhält. Die auf diese Weise erhaltene Schicht giebt unter dem Einflusse des weissen Lichtes ein weisses Bild; das nach dieser Methode dargestellte Chlorsilber wird ferner schneller, als jedes andere, vom Lichte angegriffen, es giebt aber nicht alle Farben des Spektrums.

Diese Resultate zeigen, dass die chemische Zusammmensetzung dieser Substanz zwar dieselbe unter verschiedenen Umständen sein kann, dass aber die Gruppirung der Moleküle eine andere sein muss, weil die Effekte keineswegs identisch sind.

Ich will die Details der Versuche nicht anführen, die ich in der Absicht anstellte, eine Oberfläche, die für alle Nuancen der darauf fallenden Lichtstrahlen empfindlich sei, zu erhalten; ich begnüge mich, die Darstellungsweise zu bezeichnen, nach welcher ich bis jetzt die besten Resultate erhielt.



Nach vorheriger Politur der versilberten Platte mittelst englischem Roth oder Tripel hängt man die Platte *M N* an zwei Kupferdräthen *a b* und *a' b'*, die an den beiden Enden *b* und *b'* umgebogen sind so auf, dass die Theile *a b* und *a' b'* sich hinter der versilberten Seite befinden. Die beiden Drähte vereinigen sich bei *d* und können mit dem positiven Pole einer Säule in Verbindung gesetzt werden.

Will man mit Platten von ungefähr 25 Centimetern Länge operiren, so genügen zwei Elemente der Bunsen'schen Kohlenbatterie. Ist die Platte auf die angegebene Weise befestigt worden, so taucht man dieselbe in ein Gefäss, das mit Chlorwasserstoffsäure angesäuertes Wasser in dem Verhältniss von 125 Kubikcentimetern Chlorwasserstoffsäure auf ein Liter destillirtes Wasser enthält. Das Gefäss muss 8—10 Liter Flüssigkeit fassen. Unmittelbar nach dem Eintauchen in das saure Wasser bringt

*) Man stellt diese Flüssigkeit dar, indem man 150 Grm. Kochsalz und 50 Grm. schwefelsaures Kupferoxyd in 1000 Grm. Wasser löst.

man in dasselbe Gefäss einen Platindraht, der mit dem negativen Pole der beiden Elemente in Verbindung steht, so dass derselbe der Platte beinahe parallel ist. Die Lösung wird sogleich durch den electrischen Strom zersetzt, das Chlor der Chlorwasserstoffsäure geht nach der Platte und der Wasserstoff nach dem Platindraht. In der That bemerkt man an dem Platindrahte reichliche Wasserstoffentwickelung. Die versilberte Platte verändert in Folge der Einwirkung des Chlors im Augenblicke des Freiwerdens ihre Farbe und nimmt verschiedene Nuancen an. Die Theorie dieser Nuancen ist die der Farben dünner Schichten oder der Farbenringe; diese Färbungen sind denen analog, die man durch Absetzen gewisser Metalloxyde auf der Oberfläche der Metalle erhält.

Die Operation muss in einem wenig erleuchteten Zimmer vorgenommen werden, damit man die verschiedenen Nuancen, die auf die Platte entstehen, in der Gewalt hat. Die Oberfläche fängt an sich grau zu färben, diese Färbung geht aber bald ins Gelbe, Violette, darauf ins Bläuliche und Grünliche über. Zuletzt wird sie wieder grau, darauf rosenroth, violett und dann zum zweiten Male blau. Die Operation wird unterbrochen, ehe das zweite Blau erscheint; wenn die Platte zum zweiten Male Rosaviolett geworden ist, entfernt man sie sogleich aus dem sauren Bade, mischt sie mit destillirtem Wasser, trocknet sie erst durch Ablaufenlassen und dann durch gelindes Erwärmen über einer Alkoholflamme, wobei man das Abdampfen durch Blasen mit dem Munde zu befördern sucht.

Die auf diese Weise beendigte Operation erzeugt auf der versilberten Platte eine dunkel violette Schicht, die sehr leicht einen Eindruck durch das Licht annimmt und sich in den günstigsten Bedingungen, durch das Licht gefärbt zu werden, befindet.

Die Dauer des Eintauchens in das angesäuerte Wasser während des Durchgehens des electrischen Stromes darf höchstens eine Minute betragen. Damit man den Augenblick, in welchem die Platte die richtige Färbung hat, wahrnehme, wird dieselbe zu wiederholten Malen aus dem Bade genommen, geprüft und von Neuem eingetaucht. Dieser Handgriff bedarf längerer Zeit um beschrieben, als um ausgeführt zu werden, denn die Operation muss mit der grössten Schnelligkeit vor sich gehen, damit

die Einwirkung des sauren Wassers auf die durch den electrischen Strom gebildete Chlorsilberschicht vermieden werde. In einem schwach erleuchteten Zimmer kann man selbst, wenn man die Platte von der Seite betrachtet, das Herausnehmen und Wiederhereinbringen derselben vermeiden und die Platte in der Flüssigkeit lassen. Auf diese Weise kann man die Färbung beurtheilen, ohne die Stellung der Platte zu verändern.

Lässt man den elektrischen Strom zu lange Zeit einwirken, so würde die Platte zu dunkel, ja selbst schwarz werden; die Resultate durch die Einwirkung des Lichtes würden aber bei weitem nicht mehr so gut sein, als die mit der violetten Schicht erhaltenen. Bewahrt man die so zubereiteten Platten vor dem Lichte geschützt auf, so behalten sie lange Zeit die erwähnte Eigenschaften und verändern sich nicht merklich. Ich erwähne noch eine wohl zu beobachtende Vorsichtsmassregel, ehe man eine vorbereitete und getrocknete Platte anwendet: sie besteht darin, ihre Oberfläche vor dem Gebrauche mit einem Stück Baumwolle zu übergehen, als wenn man sie poliren wollte. Die Baumwolle entfernt von der Oberfläche eine Art von Nebel und macht dieselbe glänzend, während sie vorher blind war; die entstehenden Farben werden dadurch weit schöner.

II. Einwirkung des Sonnenspektrums.

Wenn man die auf die beschriebene Weise vorgerichtete Platte dem diffusen Lichte aussetzt, so wird sie dunkel und nimmt endlich eine grau-violette Farbe an, die der ähnlich ist, welche das Chlorsilber mit der Zeit erhält. Lässt man aber umgekehrt auf die Oberfläche ein stark concentrirtes Sonnenspektrum, vermittelst einer Linse von 50 Centimetern Brennweite auf die Weise fallen, dass das Sonnenspektrum eine Länge von 4—5 Centimetern und eine Breite von 5—10 Millimetern habe, so bemerkt man, dass sich dasselbe auf der Platte an der beleuchteten Stelle und selbst darüber hinaus abdruckt.

Der sich zuerst abbildende Theil ist der dem Orangen oder dem Rothen entsprechende; er nimmt eine Färbung an, welcher der Farbe des Sonnenspektrums an dieser Stelle entspricht. Die rothe Partie des photochromatischen Bildes wird in dem Masse dunkel, als das Sonnenspektrum darauf einwirkt und geht bald gänzlich ins Schwarze über, wenn die Einwirkung

eine gewisse Zeit lang fortgesetzt wird; die Färbung erstreckt sich selbst über die Frauenhofer'sche Linie *A* hinaus. An diesem Orte nimmt die Platte braunrothe Färbung an, die den Uebergang des Rothen im Spectrum ins Violette anzudeuten scheint. Das prismatische Grün erscheint als sehr deutliches Grün auf der Platte, dasselbe gilt vom Blau und vom Violetten, welche Farben deutlich auf der Oberfläche wahrzunehmen sind. Nur das Gelbe und das Orange sind wenig zu bemerken, obgleich sie in den ersten Augenblicken der Einwirkung des Sonnenspektrums wahrzunehmen sind.

Die Tinten des photochromatischen Bildes sind zwar den Tinten des Sonnenspektrums entsprechend, aber sie sind weit dunkler und diess um so mehr, je länger die Einwirkung fortgesetzt wurde. Hauptsächlich über *A* ist das Bild dunkel. Das Blau und das Violett sind die schönsten Stellen des photochromatischen Bildes und diejenigen, welche die lebhaftesten Farben zeigen.

Nimmt man die Operation mit Vorsicht und Schnelligkeit vor, so erhält man ein zartes, wie das Spektrum gefärbtes Bild und so zu sagen einen Abdruck, eine Erinnerung des Sonnenbildes. Es finden sich darauf alle Hauptfarben und es ist nur zu bedauern, dass, sobald die Einwirkung fortschreitet, das Bild nicht mehr die primitiven Tinten behält. Im Allgemeinen lässt sich behaupten, dass bei allen diesen Versuchen in den ersten Augenblicken der Einwirkung des Spektrums die Tinten des photochromatischen Adruckes sich am meisten denen des Sonnenspektrums nähern.

Oben gab ich an, dass nach dem äussersten Roth zu, das Bild dunkel wird und dass die rothe Farbe in eine dunkelbraune übergehe; jenseits des Violetten findet etwas ähnliches statt. Es ist bekannt, dass gegen *H* zu in dem Sonnenspektrum das Violette undeutlich wird und dass von diesem Punkte an nur noch eine ziemlich schwache graublaue Färbung zu bemerken ist. In dem photochromatischen Bilde geht die violette Färbung weit über *H* hinaus; lässt man das concentrirte Spektrum während zehn oder funfzehn Minuten einwirken, so bildet sich ein deutlicher grauer Schweif. Es ist merkwürdig, dass, wenn man mit dem Munde feuchte Luft auf die Platte bläst, sich die Wasserdämpfe vorzüglich auf dem Abdrucke der violetten Strahlen an-

setzen. Der Wasserdampf setzt sich vorzugsweise an den Theilen zwischen *G* und *H* bis über *P* hinaus an; dadurch zeigt sich eine ganz besondere Einwirkung durch die Sonnenstrahlen.

Derselbe Effekt ist an der Stelle, an welcher sich das gewöhnliche weisse Chlorsilber und selbst viele Silberoxydsalze färben, wahrzunehmen. Verbindet man diese Beobachtung mit dem Umstande, dass ich nicht immer diese zweite Einwirkung bei der Darstellung der photochromatischen Substanz bemerkt habe, so wird man zu der Annahme veranlasst, dass man je nach der Art und Weise des Operirens ein Gemenge von zwei Substanzen hat, von denen die eine die Farben giebt, während die andere sich wie gewöhnliches weisses Chlorsilber verhält, das sich über das Violette hinaus färbt.

Wenn also das Spektrum auf eine Fläche von Chlorsilber einwirkt, das vermittelst der Säule mit den gewöhnlichen Vorsichtsmassregeln dargestellt worden ist, so erhält diese Fläche einen gefärbten Abdruck des Spektrums, dessen Tinten zwar denen des Lichtspektrums entsprechen, aber nicht so lebhaft als letztere sind. Gelb und Orange sind wenig sichtbar, Roth, Grün und Blau sind am schönsten. Ueber dem Rothen und dem Violetten finden die oben erwähnten eigenthümlichen Effekte statt.

III. *Einwirkung der Wärme auf die photochromatische Substanz.*

Die eben beschriebene Methode hat den Vortheil, dass die durch dieselbe erzeugten Tinten am schönsten, wenn gleich immer noch düster ausfallen. Ein zufällig angestellter Versuch lehrte mich aber eine Operation, die man mit der schon vorbereiteten Platte vornimmt, und welche zeigt, welcher grossen Modificationen diese ausserordentliche Substanz fähig ist. Diese Operation besteht darin, die Platte ein zweites Mal in der Dunkelheit oder besser noch in einem mässig erleuchteten Zimmer zu erwärmen, damit die Umwandelung der Substanz durch die Farbenveränderung besser wahrgenommen werden könne. Zu diesem Zwecke legt man die vorbereitete Platte auf einen zwei Decimeter hohen Dreifuss und zwar so, dass der versilberte Theil sich oben befindet und erwämt von unten mittelst einer Alkoholflamme die Platte möglichst gleichmässig. Ungefähr bei einer Temperatur von 100° bemerkt man, dass die Schicht eine hellrosenrothe

Färbung annimmt. Setzt man das Erwärmen fort, so wird die Schicht deutlich rosenroth und bei einer Temperatur, die unter der Rothglühhitze liegt, schmilzt das Chlorsilber. Man muss sich hüten, diesen Punkt zu erreichen.

Das Licht wirkt auf diese zweimal erwärmte Substanz anders ein, als vorher. Diffuses oder weisses Licht bewirkt, wenn die Temperatur hoch genug ist, ein weisses, positives Bild, während vor dem nochmaligen Erwärmen ein negatives Bild entstand; die Tinten des photochromatischen Bildes sind ferner hell und haben nicht mehr den düstern Anschein, wie vorher.

Hatte man die Platte nur so weit erhitzt, dass auf der Oberfläche eine röthliche Färbung entstanden war, so drückt sich das Spektrum mit allen seinen Farben ab, das Gelbe und Grüne sind zu bemerken und das Blau und das Violette sind prächtig zu nennen; das Ganze findet sich gut ausgedrückt und dasselbe gilt auch vom Rothen. Ueber der Linie *A* aber erzeugt sich die braunrothe Farbe und dieser Theil des Bildes nimmt eine schwarze Färbung an. Der Abdruck über dem Violetten ist im Allgemeinen schwach und zeigt stets wenig Intensität; später kommen wir hierauf zurück, wenn die Rede von einem Mittel zur Verhütung dieses Uebelstandes sein wird. Das weisse Licht wirkt zwar positiv, giebt aber nur eine graue Färbung und keineswegs das schöne Weiss, das man bei stärkerem Erhitzen bemerkt.

Operirt man mit stärker erhitzten Platten, so wird das Bild des Sonnenspektrums heller, aber auch die verschiedenen gefärbten Nuancen verschwinden immer mehr und mehr. Ist die empfindliche Schicht rosenroth, so bietet das photochromatische Bild nur noch rothe, blaue und violette Färbungen dar; das Gelb und Grün erscheinen weisslich. Im Gegentheil aber giebt das weisse Licht eine schöne, weisse Tinte und die rothbraune Färbung nach dem äussersten Roth zu ist nicht mehr zu bemerken.

Wurde endlich die Platte bis zum beginnenden Schmelzen des Chlorsilbers erhitzt, so erscheint das photochromatische Bild grünlich-weiss auf einem röthlichen, dunklen Grunde und ist nur an seinen Enden, von der einen Seite blau, von der andern roth

gefärbt. Die Zwischentinten sind verschwunden und durch eine weisse, leicht gelbliche Nuance ersetzt worden.

In dem Masse also, als die Substanz bei erhöhter Temperatur erhitzt wurde, geben die grünen, gelben und orangefarbenen Tinten, d. h. die mittleren Theile des prismatischen Bildes in Weiss über und der Abdruck des Bildes des Spektrums ist deutlicher geworden; umgekehrt wirkt das weisse Licht in der Art, dass der entstehende weisse Abdruck dem Weiss des Papieres vergleichbar ist. Deshalb ist es zur Erlangung guter Resultate nothwendig, die Platte zweimal zu erwärmen. Wurde andererseits die Platte über eine gewisse Gränze hinaus erwärmt, so verschwinden die Tinten immer mehr und mehr. Deshalb muss man mit dem Erwärmen bei einem gewissen Grade aufhören, damit die Tinten schön ausfallen und alle Farben des Spektrums auf der Oberfläche deutlich erscheinen. Die röthlich-violette Tinte der empfindlichen Schicht schien mir unter allen die entsprechendste zu sein. Um sie zu erhalten, braucht man nur, wie schon angegeben, die Temperatur der Platte auf dem Dreifuss zu steigern, bis die violette Färbung in eine rothe überzugehen beginnt. Das Gelbe, Orangefarbne und Grüne zeichnen sich deutlich auf dieser Schicht ab, aber oberhalb der Linie *A* ist die rothbraune Färbung immer noch zu bemerken und das weisse Licht giebt anstatt eines weissen Abdruckes eine graue Tinte. Zum Gelingen dieser Operation bedarf es einiger Uebung; ich muss jedoch hier bemerken, dass wohl einige Bedingungen, die zum Gelingen erforderlich sind, mir entschlüpft sein können, weil bisweilen gemeinschaftlich zubereitete Platten gute, bisweilen aber auch schlechte Resultate gaben. Unter anderen muss ich darauf aufmerksam machen, dass die versilberte Platte vor dem Aufwärmen und nach demselben mit Baumwolle übergangen werden muss, damit die Oberfläche glänzend werde.

Um diesen merkwürdigen Einfluss des zweimaligen Erwärmens auf eine Platte augenscheinlich zu machen, genügt es nach dem angegebenen Verfahren eine Platte vorzubereiten und dieselbe an einem Ende zu erhitzen, während man das andere Ende ungefähr bei der gewöhnlichen Temperatur erhält. Diesen Zweck erreicht man am besten, wenn man die Hälfte der Platte auf den Dreifuss, die andere Hälfte auf eine kupferne Metall-

masse bringt, welche die Temperatur der umgebenden Luft hat, Alsdann hat man von dem erwärmten Ende an bis zu dem anderen eine Reihe von Zonen, in welchen die Luft verschieden erhitzt worden ist. Lässt man nach und nach ein Spektrum auf die verschiedenen Zonen fallen, so lässt sich die Verschiedenheit der Wirkungsweise des Spektrums, und ferner alle eben beschriebenen Effekte leicht begreifen.

Es bleibt nur noch der erforderliche Grad des Erwärmens zu wissen übrig, bei welchem auf sichere Weise diese verschiedenen Effekte erzielt werden können. Ich bediente mich zu diesem Zwecke der Bäder von siedendem Wasser und von gewissen Metalllegirungen. Für die Legirungen lässt man die Metalle in einem etwas weiten Gefässe schmelzen und bringt auf die Oberfläche des Bades ein Stück Blech von der Grösse der Platte. Das Blech nimmt die Temperatur des Metallbades an und bringt man die Platte auf das Blech, so theilt das letztere dem ersteren ebenfalls seine Temperatur mit. Um sicher zu sein, dass man wirklich bei der Schmelzwärme operirt, lässt man das Metall schmelzen, bringt das Blech auf die Oberfläche des geschmolzenen Metalles, entfernt das Bad vom Feuer und bringt die Platte auf das Blech in dem Augenblicke, in welchem das Metall zu erstarren beginnt. Ich wendete geschmolzenes Blei und Legirungen von Blei und Zinn an. Bei Anwendung von geschmolzenem Blei ist die Temperatur zu hoch, denn die Schicht nimmt eine violett-röthliche Färbung an, auf welcher sich durch die Einwirkung des Spektrums das Gelbe und Grüne nicht erzeugt. Mit einer aus gleichen Theilen Zinn und Blei zusammengesetzten Legirung ist die Temperatur niedriger und man erhält beim Erwärmen in diesem Bade gute Effekte. Wenn man einige Minuten lang bei einer Temperatur von 100° entweder in einem Luftbade oder in einer im Wasserbade erwärmten Kapsel operirt, so erhält man jene schon oben erwähnte violett-röthliche Färbung, welche die grünen und gelben Nuancen in den prismatischen Abdrücken deutlich giebt*). Bei einiger Uebung, kann man die Färbung der Schicht als Massstab annehmen, und zum Erwärmen die Alkoholflamme benutzen.

---

*) Während der Abfassung dieser Abhandlung fand ich, dass ein mehrere Minuten lang fortgesetztes Erwärmen bei 80° hinreichend war, schöne photochromatische Abdrücke des Spektrums zu erzeugen.

Bei allem, was bis jetzt erörtert worden ist, wurde vorausgesetzt, dass es sich um ein kleines, sehr concentrirtes Spektrum handelte. Diese Methode hat den Vortheil, dass man schnell operiren und in kurzer Zeit eine grosse Anzahl von Versuchen ausführen kann. Will man die photochromatischen Bilder des Spektrums in grösserem Massstabe ausführen, so bedarf man einer längeren Zeit und zwar eine bis zwei Stunden. Eine noch längere Zeit ist erforderlich, wenn man mit Hülfe eines Strahlenbündels operirt, das mittelst eines Heliostaten aufgefangen worden ist und durch eine längliche Spalte des Ladens in die *Camera obscura* fällt. Das erhaltene Spektrum ist länglich, und wenn dasselbe durch eine Linse concentrirt worden ist, so zeigt es die Fraunhofer'schen Linien. Die Intensität des Lichtes ist aber weniger beträchtlich, als wenn das Spektrum durch ein Strahlenbündel, das durch eine runde Oeffnung des Bodens einfiel, erzeugt woden wäre. Ausserdem versuchte ich noch viele Spektren, in welchen die Fraunhofer'schen Linien deutlich zu bemerken waren. Obgleich aber das Spektrum, nach der Art und Weise, wie es erzeugt worden war, seine Lage nicht verändert haben konnte, konnte ich auf dem photochromatischen Bilde nur die Hauptlinien *A, B, C, F, H* u. s. w. unterscheiden, die Nebenlinien aber nicht wahrnehmen. Dieses Resultat veranlasst mich zu der Annahme, dass die Dicke der durchsichtigen, empfindlichen Schicht eine Art von Irradiation veranlassen möchte, nach welcher sich die längere Zeit fortgesetzte Einwirkung der leuchtenden Strahlen nicht nur auf die von ihnen getroffene Stelle beschränkt, sondern sich auch rings herum ausbreitet; deshalb müssen die feinen Linien des Spektrums völlig verschwinden. Ich stelle indess diese Behauptung nur mit grosser Vorsicht auf, wiederhole aber, dass bei den Bildern nur die Hauptlinien deutlich wahrzunehmen waren. Prüft man ein wohlgelungenes photochromatisches Bild des Spektrums, das auf einer Platte, welche eine röthliche Färbung zeigt, erhalten worden ist, so bemerkt man in der Lage der gefärbten Theile des Spektrums eine vollständige Uebereinstimmung mit den Zonen des photochromatischen Bildes, die Linie *F* ist z. B. beim Anfange des Blau und die Linie *D* in der Mitte des Gelb.

Betrachtet man die Proben, die auf stark erwärmten Platten dargestellt worden sind, so entspricht das Maximum der Einwir-

kung bei dem Bilde dem Maximum der Lichtintensität des Spektrums. Operirte man aber mit Platten, die nicht oder mindestens nur schwach erhitzt worden waren, so scheint es, dass das Roth sich eben so schnell als das Gelb des Spektrums erzeugt und das Maximum der Einwirkung im photochromatischen Bilde scheint gegen das Roth gestiegen zu sein. Bei dieser Gelegenheit ist die Hauptlinie *A* deutlich zu bemerken und die rothbraune Farbe setzt sich noch über dieselbe, bis über das Spektrum hinaus, fort.

Ich versuchte auf directem Wege die Tinten der verschiedenen Theile des photochromatischen Bildes des Spektrums mit denen der entsprechenden Partien des Lichtspektrums zu vergleichen; die erhaltenen Resultdte waren aber nicht genügend.

Ich glaube aber, dass die Reihenfolge der Farben des Spektrums, die Uebergänge der Tinten an den nämlichen Stellen, an welchen die Uebergänge in dem Spektrum stattfinden und die Entstehung zusammengesetzter Tinten, wie des Braunen, auf deutliche Weise zeigen, dass die leuchtenden Strahlen der oben beschriebenen merkwürdigen Substanz ihre eigenthümliche Farbe mittheilen.

IV. *Einwirkung der Schirme.*

In einer früheren Abhandung (*Annales de chim. et de phys. IX, 257*) habe ich sorgfältig die Einwirkung verschiedener farbloser und gefärbter Schirme auf Strahlen von verschiedener Brechbarkeit, die auf verschiedenen chemisch empfindlichen Substanzen einen Abdruck erzeugen können, studirt. Ich habe nachgewiesen, dass farblose Schirme, d. h. Schirme aus Substanzen bestehend, welche die Lichtstrahlen zwischen den äussersten Grenzen *A* und *H* des sichtbaren Spektrums nicht absorbiren, durch gewisse empfindliche Substanzen gefärbt werden können, so dass diese Schirme die ausserhalb dieser Grenzen befindlichen Strahlen absorbiren. Da überhaupt im Allgemeinen Körper, die durch Luft in chemischer Beziehung verändert werden, nicht allein innerhalb der äussersten Grenzen der leuchtenden Strahlen einen Eindruck annehmen, und ferner das Maximum der Intensität der wirksamen Strahlen sich gewöhnlich nicht im Maximum der Leuchtintensität des Spektrums befindet, so ist es nicht auffällig, dass durchsichtige Schirme nicht ähnliche Effekte

auf Körper wie auf Chlorsilber, Guajakharz, Jodsilber u. s. w. produciren, welche Körper nicht zwischen denselben Grenzen wie die Netzhaut empfindlich sind. Ich habe ferner beobachtet dass die absorbirende Kraft verschiedener durchsichtiger, flüssiger und fester Schirme mit denen ich Versuche angestellt habe, ungleich auf die oberhalb des Violetten in der Gegend gelegenen Lichtstrahlen einwirkt, in welchen das Chlorsilber schnell geschwärzt wird. Einige dieser Schirme absorbiren selbst die über *G* gelegenen Strahlen vollständig. Unter anderen führe ich die Auflösung von saurem schwefelsaurem Chinin in Wasser an. Um diese Flüssigkeit zu erhalten, löst man 1—2 Grm. schwefelsaures Chinin in einem halben Liter Wasser auf, das mit ein oder zwei Tropfen Schwefelsäure angesäuert worden ist. Wird ein Schirm von ein bis zwei Centimeter Dicke mit dieser Flüssigkeit angefüllt und so gestellt, dass das Lichtbündel hindurchgehen muss, so wird der Theil der Strahlen, der über der Linie *H* liegt, fast gänzlich absorbirt. Da aber diese letzten Strahlen nur sehr schwach auf die Netzhaut einwirken, so folgt daraus dass die Substanz immer noch ungefärbt bleiben muss. Dies ist auch in der That der Fall, aber nur die Lösung zeigt diese Eigenschaft, sie ist im reflectirten Lichte blau, im durchfallenden bei hinreichender Masse gelb.

Aus vorstehendem folgt, dass ein aus einer Lösung von schwefelsaurem Chinin bestehender Schirm, in den Weg, der ein Lichtbündel zu durchlaufen hat, gestellt, ehe dasselbe ein Sonnenspectrum bilden kann, die Einwirkung des Spektrums oberhalb *H* auf die photochromatische Substanz verhindert. Das erhaltene Bild des Spektrums beschränkt sich auf den Raum zwischen den Linien *A* und *H*. Diese Eigenschaft des mit der erwähnten Lösung gebildeten Schirmes ist eine sehr schätzbare; ich benutzte dieselbe zu allen Versuchen, die ich später anführen werde. Durch die Absorption der Strahlen des äussersten Violetten vermittelst dieser Flüssigkeit lässt sich der Abdruck der photochromatischen Substanzen innerhalb derselben Grenzen wie in der Netzhaut hervorbringen.

Es giebt noch einige andere Flüssigkeiten, welche die erwähnte Eigenschaft mit der Lösung des schwefelsauren Chinins obgleich in geringerem Grade theilen; diese Flüssigkeiten sind das Kreosot, das Bittermandelöl u. s. w. Unter den festen Körpern

bemerkte ich diese Eigenschaft bei dem Dichroit; da dieselbe aber bei dem schwefelsauren Chinin in weit grösserer Masse vorhanden ist, so habe ich letztere Substanz vorgezogen.

Bisher war nur von der Einwirkung der Schirme auf die oberhalb des Violetten fallenden Strahlen die Rede. Damit die Substanz nur zwischen denselben Grenzen der Strahlen, wie die Retina empfindlich sei, hätte der oberhalb des Rothen bei *A* fallende Theil der Strahlen, der die Platten schwarz färbt, weggenommen werden müssen, es war mir aber nicht möglich, einen ungefärbten Schirm ausfindig machen, der diese Eigenschaft besessen hätte. Färbt man Wasser durch ein Kupferoxydsalz etwas blau, so verschwindet das rothe Ende und mit demselben auch die rothbraune Färbung, die sich in den polychromatischen Spektren erzeugt hat. Man braucht aber diese Substanzen nicht anzuwenden, denn wenn man die Platten, wie es in dem Abschnitt III angegeben worden ist, erwärmt, so wird die Einwirkung bis über das Roth hinaus reducirt und sie kann selbst völlig vernichtet werden. Deshalb muss man sich auf den mit einer Lösung von schwefelsaurem Chinin angefüllten Schirm beschränken, durch welche alle über das Violette hinaus fallenden Strahlen absorbirt werden.

Die photochromatische Substanz färbt sich in dem Spektrum in allen Nuancen dieses Bildes; gefärbte Schirme wie gefärbte Gläser müssen deshalb ihre Farbe der Substanz mittheilen, wenn man dieselbe unter den erwähnten Gläsern des diffusen oder Sonnenlichtes aussetzt; dabei sind aber einige Vorsichtsmassregeln zu beobachten. Vor allen darf man keine so eben präparirte und noch nicht zum zweiten Male erwärmte Platte anwenden, da sonst das weisse Licht eine dunkelviolette oder selbst schwarze Färbung erzeugt, welche sich mit der durch das gefärbte Glas gebildeten vermischt und die Färbung verdeckt. Es ist deshalb nothwendig, präparirte und zum zweiten Male erwärmte Platten anzuwenden, und dann über die Schirme einen Schirm mit einer Lösung von schwefelsaurem Chinin zu stellen, damit die über das Violette fallenden Strahlen die Wirkung nicht complicirter machen. Die Schwierigkeiten, auf die man stösst, um alle Nuancen der gefärbten Gläser auf den wieder erwärmten Platten zu erhalten und zu gleicher Zeit das Weisse rein unter einem weissen Glase zu erhalten, sind in Bezug auf die prisma-

tischen Eindrücke dieselben, die schon in dem Abschnitte III angegeben worden sind; war die Platte zu stark erhitzt worden, so giebt das weisse Glas ein sehr weisses Bild, die gelben und grünen Gläser erzeugen aber ein gelbliches Bild; bei schwächerem Erhitzen der Platte geben die gelben und grünen Gläser Abdrücke, welche wie die Gläser selbst gefärbt sind, das rothe Glas aber erzeugt wegen der Einwirkung der äussern, rothen Strahlen eine dunkelbraune Färbung; das weisse Glas giebt eine schmutzig graue Farbe. Mit einiger Vorsicht lässt sich jedoch eine Platte darstellen, auf welcher man die verschiedenen Färbungen der gefärbten Gläser erzeugen kann; nur muss man nicht Farben erwarten, die sich mit den mittelst Wasserfarbe auf Papier erhaltenen vergleichen lassen. Die erhaltenen Färbungen sind sanft, aber für an optische Erscheinungen gewöhnte Personen deutlich genug, um den Eindruck der Tinten der gefärbten Strahlen wahrnehmen zu können. Im Allgemeinen nähern sich die erhaltenen Farben wegen der eigenthümlichen Färbung der empfindlichen Substanz, dem Violetten. Um sich zu überzeugen, dass die zusammengesetzten Tinten der gefärbten Gläser, die auf der empfindlichen Substanz erzeugt worden sind, von den gemischten Tinten verschiedener, einfacher Strahlen herrühren, genügt folgendes einfache Mittel. Man braucht nur auf den Weg eines Sonnenstrahlenbündels das gefärbte Glas, welches geprüft werden soll, aufzustellen, ehe das Bündel durch ein Prisma gebrochen wird und das durch die Strahlen erzeugte Spektrum auf die empfindliche Substanz auffallen zu lassen. Das Spektrum besteht alsdann aus leuchtenden Zonen, die mehr oder weniger durch dunkle Striche getrennt sind, und erzeugt sich, wenn man die in den Abschnitten II und III erwähnten Unvollkommenheiten abwehrt, auf der präparirten Platte ziemlich vollständig. Beispielsweise nahm ich an, man habe auf den Weg der Sonnenstrahlen vor ihrer Brechung einen durch Kobalt blau gefärbten Glasschirm aufgestellt; war das Glas nicht zu dunkel, so bemerkt man ein Spektrum, das durch drei grosse schwarze Linien unterbrochen ist: die erste befindet sich zwischen Roth und Orange, die zweite zwischen Orange und Grün, und die dritte zwischen Grün und Blau. War das Glas sehr dunkel, so bemerkt man nur zwei leuchtende Stellen, von denen die eine roth und die andere blau oder violett ist. Da, wo sich die schwarzen Linien befinden,

hat die Platte ihre eigenthümliche Farbe beibehalten; an den Theilen, an welchen das Licht durch das Glas gegangen ist, findet sich die empfindliche Substanz durch die Farbe des Lichtes oder durch eine mehr oder minder blasse gefärbt, je nachdem die Platte mehr oder weniger erhitzt worden war. Dieser Versuch, den ich auf Veranlassung des Herrn Biot angestellt habe, zeigt, wenn man denselben mit der Wiedererzeugung der hauptsächlichsten Linien des Spektrums verbindet, dass von dem Augenblicke an, in welchem die Lichtstrahlen von einem Theil des Spektrums absorbirt worden sind, alle Wirkung auf empfindliche photochromatische Substanz aufhört. Dieselben Strahlen, welche die Färbung der präparirten Platten veranlassen, üben auch auf unsere Netzhaut ihren Einfluss aus. Wenn ich die feinen Linien des Spektrums, die man bei der Anwendung des Jodsilbers bemerkt, nicht wiedererzeugen konnte, so lag dies meiner Ansicht nach an einer durch die Dicke der empfindlichen Schicht bewirkten Irradiation.

Ich weise schliesslich auf die in einer früheren Abhandlung (*Annal. de chim. et de phys. IX, p. 321*) enthaltenen Schlüsse hin, welche durch die Resultate gegenwärtiger Untersuchung vollkommen bestätigt worden sind, dass nämlich die verschiedenen, bei vielen Substanzen beobachteten chemischen Effekte von den nämlichen Strahlen herrühren, und dass sich diese so verschiedenen Effekte auf die Differenz, die zwischen den empfindlichen Substanzen besteht und nicht auf die Modification des influirenden Agens beziehen.

V. *Erzeugung von farbigen Kupferstichen durch Decalciren (Decalcage), und von Bildern der Camera obscura.*

Da die verschiedenen Strahlen des Sonnenspektrums auf der empfindlichen, in dieser Abhandlung erwähnten Substanz ihrer Farbe analoge Nuancen erzeugen, und sich ferner Silberplatten darstellen lassen, auf welchen das weisse Licht nur einen weissen Abdruck auf der Oberfläche derselben bewirkt, so ergiebt sich daraus, dass, wenn man auf diese Platten gemengte Lichtstrahlen fallen lässt und auf diese Weise zusammengesetzte Tinten erzeugt, diese Tinten eben so wie die einfachen Farben hervorgebracht werden müssen. Bringt man zum Beispiel auf eine versilberte, mit der empfindlichen Substanz bedeckte Platte

einen colorirten Kupferstich auf die Weise, dass die colorirte Seite auf der Platte aufliegt, beschwert den Kupferstich ferner mit einer Glasplatte und setzt dann den Apparat dem diffusen oder Sonnenlichte aus, so wird man nach einer gewissen Zeit, deren Länge von der Intensität des Lichtes und der Dicke des Papieres des Kupferstiches abhängig ist, den Kupferstich mit allen seinen Farben reproducirt finden. Man muss dabei die Vorsichtsmassregel anwenden, auf die Glasplatte eine flache, mit einer Lösung von saurem schwefelsaurem Chinin angefüllte Flasche zu stellen, welche die Stelle eines Schirmes vertritt, damit die über dem Violetten gelegenen Strahlen absorbirt werden. Ist das Papier des Kupferstiches dick und die Platte gut erwärmt worden, so kann man die Lösung des schwefelsauren Chinins hinweglassen; in jedem Falle aber ist die Anwendung derselben anzurathen.

Es finden hierbei dieselben Unannehmlichkeiten statt, die schon in dem Abschnitt III bei Gelegenheit des Erwärmens der Platten erwähnt worden sind. Um ein schönes Weiss zu erzielen, müssen die Platten nothwendigerweise erwärmt werden, sonst erscheint das Weiss grau oder violett. War die Platte zu stark erwärmt worden, so erscheinen nur das Roth, Blau, Braun und das Violett, und das Gelb und Grün sind kaum wahrzunehmen; bei zu geringer Erwärmung der Platte erscheint nur das Grün und das Gelb, aber keineswegs das Weiss. Deshalb ist es am besten, schwach bei 100° nach den unter III angegebenen Vorsichtsmassregeln zu erwärmen, dadurch erhält man zwar die weissen Stellen matt, aber die verschiedenen Farben erscheinen auf der empfindlichen Substanz desto deutlicher. Im Allgemeinen prägen sich nur die lebhaften Farben deutlich ab, während die blassen Farben undeutlich erscheinen. In der That bemerkt man, das die vermittelst des Gemäldes erzeugten Farben nicht besonders lebhaft sind, und dass das diffuse Licht durch das Papier hindurchdringt und auf die Platte einwirkt. Begnügt man sich mit einem sanften Abdruck und ist man an die Vergleichung von Tinten gewöhnt, so findet man, dass selbst die zusammengesetzten Tinten sich auf der Platte erzeugt haben, und dass das erhaltene Bild der treue und colorirte, wiewohl schwache Abdruck des Kupferstiches ist.

Glasmalereien müssen sich auf den Platten mit grösserer

Lebhaftigkeit der Farben abbilden; leider standen keine dergleichen zu meiner Disposition.

Wenn man vermittelst des Decalcirens farbige Kupferstiche erzeugt, so muss man mit noch grösserem Grunde Bilder der Camera obscura nachbilden können, da dieselben bei guter Construction der Objective von lebhafter Farbe und kaum mit diffusem Lichte vermengt sind. Hierbei kommt aber die geringe Intensität der Bilder der Camera obscura in Betracht, die mit der grossen Lichtintensität bei dem Decalciren nicht zu vergleichen ist. In einer Camera obscura, die mit einem guten doppelten Objectiv versehen ist und vermittelst welcher Daguerreotypbilder auf Viertelsplatten erzeugt werden können, braucht man zehn oder zwölf Stunden, um ein gutes Bild eines colorirten Kupferstiches zu erhalten, der sich in der Entfernug von $1\frac{1}{2}$ Meter vom Objectiv befindet, wenn er ausserdem noch von vollem Sonnenscheine erleuchtet ist.

Ungeachtet dieser Langsamkeit und der zahlreichen Versuche, die ich anstellte, ehe ich gute Proben erhielt, stellte ich einige Bilder dar, welche weit schönere Tinten als die vermittelst des Decalcirens erhaltenen zeigten. Gelb und Grün war sehr schön, Roth, Blau und Weiss waren aber prächtig zu nennen; bei der Aufnahme von Gegenden und von Bäumen konnte es mir aber nicht gelingen, das Grün der Blätter zu erzeugen, ich erhielt nur schwachgrünliche Färbungen. Ich schreibe dieses schlechte Resultat der schwachen Intensität des grünen Lichtes und der Schwierigkeit zu, die Platte so empfindlich zu machen, dass die grünen Färbungen neben den weissen deutlich erscheinen können. Ich glaube, dass durch wiederholte Versuche auch die grünen Tinten hervorgebracht werden können; zu meinen Zwecken betrachtete ich, diese Frage als secundär, da vor der Hand für die Künste und Gewerbe aus diesem Verfahren kein Nutzen gezogen werden kann.

Es gelang mir eine empfindliche Schicht von Chlorsilber darzustellen, welche schneller als die durch die Säule dargestellte Eindrücke annimmt. Diese Schicht erhält man, wenn man eine versilberte Platte in eine Auflösung von Kupferchlorid taucht, sie nach Verlauf einiger Sekunden aus dem Bade entfernt und sie abwischt, wenn man eine schöne gelbliche Färbung bemerkt, die dem Blauvioletten der ersten Reihe der Farbennuance voraus-

geht. Diese Platte nimmt mehr als zehnmal schneller, als die nach jeder andern Methode vorgerichtete, Eindrücke an und erzeugt durch das weisse Licht Weiss, ohne dass ein nochmaliges Erwärmen nothwendig wäre; die Tinten sind aber stets grau und nur in den ersten Augenblicken sind die erzeugten Farben denen der wirksamen Strahlen gleich. Nach zahlreichen Versuchen, bei welchen ich keine Nuancen erhielt, die denen der mit der Säule erzeugten ähnlich waren, zog ich die letztere Darstellungsweise vor, ungeachtet der Langsamkeit, mit der die auf diese Weise erzeugte Platte Eindrücke annimmt.

VI. Veränderung der Bilder durch das Licht.

Die photochromatischen Bilder des Spektrums und die der Camera obscura können im Dunklen ohne die geringste Veränderung zu erleiden, aufbewahrt werden. An der Luft aber verändern sie sich und die empfindliche Substanz fährt fort, je nach der Farbe der Strahlen, die auf das Bild fallen, Eindrücke anzunehmen. Bringt man eins von diesen Bildern unter ein rothes oder blaues Glas, so verschwindet das Bild und die Oberfläche wird roth oder blau. Wäscht man eine mit einem photochromatischen Bilde bedeckte Platte mit einem der Lösungsmittel des weissen Chlorsilbers, wie mit Ammoniak, unterschwefligsaurem Natron, Chlornatrium, unterchlorigsauren Salzen u. s. w., so verschwinden alle Farben und es bleibt auf der Platte nur noch die Zeichnung des Bildes der Camera obscura in Weiss auf dem gebräunten Grunde der Platte zurück. Diese zurückbleibende Zeichnung beweist zu gleicher Zeit, dass bei der Färbung der empfindlichen Substanz chemische Reaction stattgefunden haben muss, da das weisse Pulver, welches an den vorher von den Licht getroffenen Stellen haftet, alle Eigenschaften von fein zertheiltem metallischem Silber zeigt, und durch das geringste Wischen hinweggenommen wird. Dieses Resultat zeigt ferner, dass man auf derselben Platte nicht verschiedene Bilder durch abwechselndes Aussetzen in verschiedenes Licht, erzeugen kann; nach einer gewissen Zeit, wenn die Oberfläche der Platte hinlänglich Eindrücke aufgenommen hat, wird sie unfähig, ferner Farben zu erzeugen, da dieselbe chemisch zersetzt zu sein scheint. Wäscht man die Platte mit Ammoniak, so bleibt dieselbe mit einem Staub von metallischem Silber bedeckt.

Die Erklärung der Färbungserscheinungen scheint sehr complicirt zu sein. Gegenwärtig werde ich keine Theorie bezüglich dieses Gegenstandes aufstellen; ich begnüge mich zu sagen, dass die empfindliche Schicht möglicherweise ein Subchlorür des Silbers sein kann, und dass durch die Zersetzung dieses Subchlorürs und bei seinem Uebergang zu einer niedrigeren Chlorverbindung durch die Einwirkung der Strahlen, die wirksamen Strahlen auf eine bis jetzt noch unbekannte Weise, ihre eigenthümliche Farbe diesem Subchlorür mittheilen; d. h. mit andern Worten, wenn auf diese Substanz das diffuse Licht fällt, so reflectirt sie vorzugsweise Strahlen von derselben Brechbarkeit als die waren, welche auf dieselbe gewirkt haben.

In Bezug auf die Annahme, dass die empfindliche photochromatisehe Schicht ein Subchlorür sei, stütze ich mich auf folgenden Versuch.

Wenn man frisch gefälltes und im Dunkeln ausgewaschenes Chlorsilber auf einem matt geschliffenen Glase oder auf Papier ausbreitet und die Hälfte dieser Oberfläche mit einem dunklen Schirm bedeckt, so kann man die nicht bedeckte Seite dem Lichte aussetzen. Bringt man dann im Sonnenspektrum auf die zur Hälfte veränderte, zur Hälfte unveränderte Fläche, so dass die Scheidungslinie der beiden Hälften das Spektrum der Länge nach in zwei Hälften theilt, so lässt sich die gleichzeitige Einwirkung des Spektrums auf das veränderte und auf das nicht veränderte Chlorsilber sehr gut beobachten. Nach Verlauf einiger Zeit sieht man, wenn man auf passende Weise alles diffuse Licht entfernt hat, dass von dem blauen bis über das prismatische Violett hinaus, das Chlorür auf der veränderten wie auf der nicht veränderten Stelle gleichförmig violett gefärbt ist. Vom Roth bis zum Blau ist auf dem nicht veränderten Theile des Chlorürs nach Verlauf einer halben Stunde durch die Einwirkung des Sonnenspektrums keine Veränderung hervorgebracht worden, während auf dem andern ursprünglich verändertem Theile das Roth eine leicht rosenrothe und das Grün eine grünliche Tinte erzeugt hat. Wenn man anstatt dieses ausgewaschenen Chlorsilbers photographisches Papier benutzt, in welchem salpetersaures Silberoxyd im Ueberschusse vorhanden ist, so sind die Effekte complicirter und die Färbung kann gänzlich maskirt sein. Man bemerkt dann vom Blau an bis zu dem

Roth Uebergänge, wie ich dieselben schon vor mehreren Jahren beschrieben habe.

Ich muss noch ein anderes interessantes Factum erwähnen, das sich auf die chemischen, unter diesen Umständen stattfindenden Veränderungen bezieht. Später vielleicht, wenn man diese Phaenomene besser kennt, wird man sich mit der Erklärung derselben befassen können. Dieses merkwürdige Factum besteht in Folgendem.

Unter den Lösungen, welche die Farben der photochromatischen Bilder zerstören, d. h. den Substanzen, welche das Subchlorür des Silbers in weisses Chlorsilber, das sich auflöst und in zurückbleibendes, metallisches Silber zersetzen, ist unstreitig Aetzammoniakflüssigkeit die wirksamste. Wäscht man eine Platte des gefärbten Spektrums mit dieser Flüssigkeit, so verschwindet, wie ich schon oben angegeben habe, jede Färbung und das Spectrum erscheint als ein grauer Umriss auf dem gebräunten Grunde der Platte.

Prüft man aber sorgfältig diese Umrisse, wenn die Platte noch feucht ist, so sieht man, dass das äussere Ende derselben, das vor dem Waschen roth war, eine grünliche Färbung angenommen hat, während das anfänglich violette Ende, in Blau übergegangen ist. Diese Farben sind den vorherigen complementär. Ist die Platte getrocknet, so ist dieser Effekt verschwunden. Man findet denselben unmittelbar nach dem Waschen der photochromatischen Bilder, welche von colorirten Kupferstichen herrühren, wenn die Platte noch feucht ist. Man bemerkt also hierbei ein Streben zur Erzeugung complementärer Tinten, das aber bis jetzt unmöglich erklärt werden kann.

Ich habe alle Arten von Reaction versucht, um die Bilder durch das Licht unveränderlich zu machen, es ist mir aber nicht gelungen. Vor allem musste man dieses Subchlorür des Silbers zersetzen und das Chlor wegnehmen, ohne dass die Farbe verändert würde. Alle bis jetzt in dieser Absicht angestellten Versuche waren fruchtlos, und von dem Augenblicke an, in welchem die Substanz verändert wurde, waren alle Farben verschwunden.

Resumé und Schlüsse.

Durch vorstehende Versuche habe ich festgestellt, dass man eine Oberfläche darstellen kann, die auf chemischem Wege Ein-

drücke anzunehmen fähig ist und die Farben des darauf fallenden Lichtes annimmt, so dass die Oberfläche durch rothe Strahlen roth, durch blaue blau u. s. w. und endlich durch die Einwirkung des weissen Lichtes weiss wird. Aber nicht nur die einfachen Farben des Spektrums erzeugen sich auf dieser merkwürdigen Substanz, sondern auch die zusammengesetzten. Es folgt daraus, dass das Licht es ist, welches der erwähnten Substanz seine eigenthümlichen Farben mittheilt. Dieser Körper ist bis jetzt der einzige, welchem diese Eigenschaft zukommt. Wenn die Frage, mit Hülfe des Lichtes zu malen, wissenschaftlich erledigt ist, so ist sie doch noch nicht künstlerisch gelöst, und die in der Dunkelheit erzeugten Bilder lassen sich nicht aufbewahren. Setzt man diese Bilder dem Lichte aus, so wirkt dasselbe so lange ein, bis eine gleichförmige Tinte entstanden ist.

Ich habe sorgfältig die erstaunlichen Umwandelungen dieser merkwürdigen Substanz studirt, es gelang mir aber nicht, Bilder dergestalt zu fixiren, dass sie dem Lichte, ohne Veränderung zu erleiden, hätten ausgesetzt werden können. Vielleicht ist es unmöglich, das Problem der Fixirung, vermittelst dieser Substanz zu lösen, deshalb habe ich es vorgezogen, meine Untersuchungen zu veröffentlichen, damit sie von Personen, die sich mit Lösung dieser Fragen beschäftigen wollen, aufgenommen werden können.

Die Tinten der von mir erhaltenen Bilder sind nicht so schön, als die der Wasserfarben, sie sind stets etwas trübe und einem ersten Entwurfe auf Porcellan vergleichbar. Durch viele Uebung zweifle ich aber nicht, dass weit bessere Resultate erlangt werden können, wie aus einigen zufällig erhaltenen Proben hervorgeht, die von grosser Schönheit waren.

Die für den Künstler wichtige Frage ist gegenwärtig die der Fixirung. Meinen Zweck zu beweisen, dass das Licht fähig ist, die demselben eigenthümlichen Farben einer chemisch empfindlichen Substanz mitzutheilen, und dass man vermittelst des Lichtes malen kann, ist erreicht. Nach dem gegenwärtigen Zustande der Wissenschaft, lassen sich diese Färbungseffekte nicht erklären, jedoch kann ich nicht folgenden Vergleich unerwähnt lassen, durch welchen man sich eine Idee von der Natur dieser Erscheinungen machen kann. Da das Licht das Resultat von den leuch-

tenden Körpern ausgehender und zu der Netzhaut gelangender Vibrationen ist und jeder Strahl des Spektrums einer verschiedenen Geschwindigkeit der Vibration entspricht, so kann es sein, dass die empfindliche Substanz, die durch einen Strahl oder durch Vibrationen von gewisser Geschwindigkeit Eindrücke aufgenommen hat, dadurch mit der Eigenschaft begabt worden ist, darauf unter dem Einflusse von Vibrationen von gleicher Schnelligkeit wie die des Strahles waren, leichter zu vibriren. Unter diesen Umständen würde dasselbe stattfinden, was sich bei einer Reihe von Tönen ereignet, wenn dieselbe eine gespannte Seite treffen; nur die Töne von derselben Höhe wie der Ton, den die Saite von sich giebt, bewirkt Schwingungen der letzteren. Eben so ist es mit einem Bündel von diffusem Lichte, das auf ein photochromatisches Bild fällt, das eine grosse Anzahl verschiedener Vibrationen in sich einschliesst; jeder Theil des Bildes wird vorzugsweise unter dem Einflusse derjenigen Strahlen vibriren, die den zu seiner Erzeugung thätig gewesenen, ähnlich sind, und die von den verschiedenen Punkten reflectirten Strahlen sind mit denen, durch welche die gefärbten Stellen entstanden sind, identisch. Es steht zu erwarten, dass die erwähnte empfindliche Substanz nicht einzig in ihrer Art dasteht.

XX.

Untersuchungen über die Samen von Peganum Harmala.

Von

J. Fritzsche.

(Bullet. de St. Petersbourg.)

Vierte Fortsetzung.

Anderweitige Verbindungen des Nitroharmalidins.

Nitroharmalidin und Silberoxyd.

Das *Nitroharmalidin* geht mit dem salpetersauren Silberoxyde eine Verbindung ein, welche man erhält wenn man eine alkoholische Lösung des Alkaloïdes mit einer Lösung des Sil-

bersalzes versetzt; je nach der Concentration und Temperatur der Lösungen scheidet sich dann entweder sogleich oder erst beim Erkalten und Stehen die Verbindung in voluminösen, aus verfilzten Nadeln bestehenden Flocken von hellgelber Farbe aus. Gleichzeitig mit dieser Verbindung, oder auch vor ihr, scheidet sich aber gewöhnlich noch eine andere in dunkel orangegelben krystallinischen Körnern ab, und da es mir nicht bald gelingen wollte, die eine und die andere in hinreichender Menge und Reinheit zur Analyse zu erhalten, so kann ich nur ihre Existenz anführen.

Ausser diesen beiden Verbindungen liefert aber das *Nitroharmalidin* noch ein Beispiel von der Existenz einer bisher noch nicht bekannten Art von Verbindungen, welche deshalb von Interesse ist, weil sie noch einen weiteren Beleg für die zwischen den Alkaloïden und dem Ammoniak bestehende Analogie darbietet. Es ist dies eine Verbindung von *Nitroharmalidin* mit Silberoxyd, welche man erhält, wenn man ein vollkommen neutrales Nitroharmalidinsalz mit einer Auflösung von Silberoxydammoniak versetzt. Eine solche von allem überschüssigen Ammoniak freie Lösung habe ich mir auf diese Weise verschafft, dass ich zu einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyde so lange Ammoniak hinzusetzte, bis der anfangs entstehende Niederschlag wieder aufgelöst war, nun aber dieser Lösung eine kleine Menge einer neutralen Lösung von salpetersaurem *Nitroharmalidin* zusetzte, und erst die von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit zur Darstellung der Verbindung anwendete. Eine so bereitete Lösung giebt beim Vermischen mit einer neutralen Lösung von salpetersaurem *Nitroharmalidin* einen reichlichen voluminösen, gallertartigen Niederschlag von gelbrother Farbe, welchen man am besten einige Zeit mit der Flüssigkeit stehen lässt, wobei er sich während des Absetzens etwas zusammenzieht, und sich dann leichter filtriren und auswaschen lässt als unmittelbar nach der Fällung. Auf dem Filter erhält man dann eine gallertartige Masse von dem Ansehen eines frischgefällten Gemenges von Thonerde und Eisenoxyd, welche auch beim Trocknen einem solchen ähnlich zusammenschrumpft, und eine dunkelbraunrothe Farbe annimmt. Diese Verbindung ist unlöslich in Wasser, uud nur wenig löslich in Alkohol, wird aber durch Säuren augenblicklich zerlegt und

auch von Ammoniak schon in der Kälte auf die Weise zersetzt, dass sich Silberoxyd auflöst, und an der Stelle der verschwindenden Verbindung Alkaloïd in deutlich unter dem Mikroskope zu erkennenden Krystallen sich ausscheidet.

Bei der Analyse gab diese Verbindung folgende Resultate:

I. 0,660 Grm. gaben 0,449 Grm. oder 68,03 p. C. Alkaloïd und 0,244 Grm. Chlorsilber, welche 0,197 Grm. oder 29,86 p. C. Silberoxyd entsprechen.

II. 0,690 Grm. gaben 0,475 Grm. oder 68,84 p. C. Alkaloïd und 0,257 Grm. Chlorsilber, welche 0,208 Grm. oder 30,14 p. C. Silberoxyd entsprechen.

Im Mittel beträgt dies 68,44 p. C. Alkaloïd, 30,00 p. C. Silberoxyd und 1,56 p. C. Verlust, von der Auflöslichkeit des Alkaloïds herrührend. Demnach besteht die Verbindung, wie sich aus der Vergleichung dieser Zahlen mit den berechneten ergiebt, aus gleichen Atomen Alkaloïd und Silberoxyd.

		In 100 Theilen.	
		Berechnet.	Gefunden.
Nitroharmalidin	3315,66	69,579	68,44
Silberoxyd	1449,69	30,421	30,00
	4765,32	100,000.	

Nitroharmalidin und Steinöl.

Lässt man eine mit Hülfe von Wärme erhaltene Auflösung von *Nitroharmalidin* in Steinöl erkalten, so scheiden sich dabei gewöhnlich zwei verschiedene krystallinische Produkte aus, von welchen das eine aus rundlichen Körnern von der orangegelben Farbe des *Nitroharmalidins*, das andere aber aus Nadeln von der hellgelben Farbe der Salze dieses Alkaloïdes besteht. Die orangegelben Körner scheinen unverändertes Alkaloïd zu sein, die hellgelben Nadeln dagegen sind eine Verbindung desselben mit Steinöl. Es gelingt zuweilen, diese Verbindung in reinem Zustande, d. h. frei von einer Beimengung jener Körner zu erhalten, ich war jedoch nur einmal so glücklich, dieses Resultat zu erlangen, habe auch nicht genau die Bedingungen ausmitteln können, von welchen dieses Gelingen abhängt, und kann nur folgendes darüber anführen. Die Ausscheidung der Körner beginnt früher als die der Nadeln, und wenn man daher die Lösung während des Erkaltens im richtigen Momente rasch filtrirt,

so hat man die meiste Hoffnung auf günstigen Erfolg. Es lösen sich ferner die Nadeln bei weitem leichter wieder auf als die Körner, wenn man die Flüssigkeit nach vollendeter Ausscheidung mit dem Ausgeschiedenen wieder erwärmt; und filtrirt man, nachdem man auf diese Weise den grössten Theil der Nadeln wieder aufgelöst hat, so erhält man bei abermaligen Erkalten gewöhnlich ein viel reineres Präparat. Die geringe Menge, welche ich von dieser Verbindung in reinem Zustande erhielt, war nicht hinreichend, um genau ihre atomistische Zusammensetzung auszumitteln und ich muss mich daher damit begnügen, die Existenz dieser interessanten Verbindung dargethan zu haben, und ihre Eigenschaften, so wie einige damit angestellte Versuche anzuführen.

Die Verbindung des *Nitroharmalidins* mit dem Steinöle stellt feine, aber mit blossem Auge deutlich erkennbare, verzweigte Nadeln von der den Salzen des Alkaloïdes eigenthümlichen hellgelben Farbe dar; sie riecht schwach nach Steinöl, verändert sich aber nicht in der Luft, weder bei der gewöhnlichen Temperatur, noch beim Trocknen im Wasserbade. Wasser übt bei der gewöhnlichen Temperatur keinen Einfluss darauf aus, beim Kochen damit aber bewirkt es in Folge der Löslichkeit des Alkaloïdes die Zersetzung der Verbindung. Alkohol mit der Verbindung in Berührung gebracht zersetzt sie augenblicklich, Steinöl scheidet sich aus, und die hellgelbe Farbe verwandelt sich in die oranggelbe des Alkaloïdes. Säuren bewirken ebenfalls sogleich eine Zersetzung, bei welcher man unter dem Mikroskope deutlich die Ausscheidung von Steinöl in kleinen Tröpfchen beobachten kann.

Zur Ausmittelung der Menge des mit dem Alkaloide verbundenen Steinöls habe ich folgende Versuche angestellt.

I. 0,287 Grm. der Verbindung wurden in Essigsäure gelöst, die Lösung mit Salzsäure versetzt und hierauf zuerst bei sehr gelinder Wärme zur Trockne verdampft, dann aber bei + 110° getrocknet. Es wurden dabei 0,308 Grm. chlorwasserstoffsaures *Nitroharmalidin* erhalten, welches der Berechnung zufolge 0,03720 Grm. Chlorwasserstoff enthalten sollte, und bei der Bestimmung desselben durch Silber auch in der That ganz nahe diese Zahl, nämlich 0,03838 Grm. gab. Demzufolge hätten obige 0,287 Grm. der Verbindung enthalten 0,271 Grm. oder

94,425 p. C. Alkaloïd, und 0,016 Grm. oder 5,575 p. C. Steinöl.

II. 0,301 Grm. von derselben Darstellung wurden mit Alkohol befeuchtet und dann im Wasserbade getrocknet, wobei sich ein Verlust von 0,014 Grm. oder 4,65 p. C. ergab. Als nachher das Wasserbad durch ein Chlorzinkbad ersetzt, und die Temperatur bis auf + 130° gesteigert wurde, wobei das zurückbleibende Alkaloïd vollkommen geschmolzen war, fand noch eine weitere Gewichtsabnahme von 0,005 Grm. statt, so dass im Ganzen der Verlust 0,019 Grm. oder 6,31 p. C. betrug.

Vorausgesetzt, dass der in diesen beiden Versuchen erhaltene Verlust den Gehalt der Verbindung an Steinöl anzeigt, würde dieser im Mittel ganz nahe 6 p. C. betragen. Ich wage es jedoch nicht, so unvollständige Data zur Aufstellung einer Formel zu benutzen, dazu bedarf es unstreitig der Elementaranalyse, und diese erlaubte mir die geringe Menge der mir zu Gebote stehenden reinen Verbindung nicht auszuführen.

Nitroharmalidin und Cyanwasserstoff. *Hydrocyannitroharmalidin.*

Gleich dem Harmalin geht auch das Nitroharmalidin mit der Cyanwasserstoffsäure eine Verbindung ein, welche keineswegs als ein cyanwasserstoffsaures Salz betrachtet werden kann, sondern ebenso wie das Hydrocyanharmalin einen Körper von eigenthümlicher Constitution bildet. Im Kleinen kann man die Bildung dieses Körpers, welchen ich bis auf Weiteres mit dem seine Entstehung anzeigenden Namen *Hydrocyannitroharmalidin* bezeichnen will, unter dem Mikroskope verfolgen, wenn man eine kleine Menge krystallisirtes Nitroharmalidin zwischen zwei Glasplatten bringt, und dann einen Tropfen alkoholischer Blausäure darzutreten lässt; man sieht dann, wie im ersten Augenblicke die Krystalle sich oberflächlich auflösen, fast momentan aber an den vom Alkaloïde verlassenen Stellen die neue Verbindung sich in mikroskopischen, kugelförmigen, zuweilen krystallinische Beschaffenheit zeigenden Massen aussondert, in welche je nach Concentration der Säure und Grösse der Krystalle das Alkaloïd sich mehr oder weniger schnell gänzlich umwandelt, und dabei nicht selten durch die Anordnung dieser Massen noch die frühere

Lage und selbst Form der Krystalle andeutet. Im Grossen erhält man das *Hydrocyannitroharmalidin* ganz auf die beim Hydrocyanharmalin angegebene Weise. Man löst entweder Nitroharmalidin direkt durch Hilfe von Wärme in alkoholischer Blausäure auf und lässt langsam erkalten, wobei sich die Verbindung in sehr feinen Krystallnadeln ausscheidet; oder man versetzt eine concentrirte Lösung von essigsaurem Nitroharmalidin mit concentrirter Cyanwasserstoffsäure, und überlässt dieses Gemisch längere Zeit der Ruhe, wobei sich allmählich ebenfalls sehr feine, nadelförmige Krystalle der neuen Verbindung absetzen; oder endlich man fällt eine kalte, wässrige, mit überschüssiger Cyanwasserstoffsäure versetzte Lösung eines Nitroharmalidinsalzes durch Ammoniak. Bei dieser letzten Darstellungsweise wird im letzten Augenblicke die Flüssigkeit milchig trübe, bald aber wird *Hydrocyannitroharmalidin* als eine durchsichtige, bei Anwendung concentrirter Lösungen dieselben gestehen machende Gallerte ausgeschieden, und nach einiger Zeit verwandelt sich diese Gallerte, indem sie sich trübt, in sehr feine, nur bei sehr starker Vergrösserung, als solche zu erkennende Krystalle. Der gallertartige Zustand ist höchst wahrscheinlich ein Hydrat der neuen Verbindung, welches unter gewissen Bedingungen, zu denen auch eine niedrige Temperatur gehört, eine grössere Beständigkeit zeigt, und sich unter theilweiser Beibehaltung seiner gallertartigen Beschaffenheit zu rundlichen Massen zusammenzieht. Nach einer der beiden ersteren Darstellungsweisen bereitet bildet das *Hydrocyannitroharmalidin* nadelförmige Krystalle von der den Nitroharmalidinsalzen eigenthümlichen hellgelben Farbe; in noch feuchtem Zustande giebt es beim Liegen an der Luft leicht Cyanwasserstoff ab, einmal getrocknet aber hält es sich vollkommen gut an der Luft, und verträgt selbst gelinde Erwärmung ohne alle Zesetzung. Beim Kochen mit Wasser giebt es, eben so wie das Hydrocyanharmalin, seinen Cyanwassertoff ab, während sich dabei das Nitroharmalidin in dem Wasser auflöst, und beim Erkalten krystallinisch ausscheidet. Von Ammoniak wird es, wie schon aus seiner Bildungsweise hervorgeht, in verdünntem Zustande nicht zersetzt, lässt man dagegen starkes Ammoniak darauf einwirken, so findet eine Zersetzung statt, welche sich sowohl durch Dunklerwerden der Farbe als auch durch eine unter dem Mikroskope zu verfolgende Formveränderung zu er-

kennen giebt; durch Aetzkali erfolgt diese Zersetzung noch schneller und es ist also hier die Verbindung um vieles loser als beim Hydrocyanharmalin. Dass aber nichtsdestoweniger auch das *Hydrocyannitroharmalidin* als eine Verbindung eigenthümlicher Art und nicht als ein Salz betrachet werden muss, dafür spricht auch noch sein Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure. In dieser nämlich löst es sich bei der gewöhnlichen Temperatur ohne alle Entwickelung von Cyanwasserstoff zu einer braungelben Flüssigkeit auf, welche auch nach vorsichtigem Verdünnen durch Eintröpfeln in kaltgehaltenes Wasser, wodurch man eine hellgelbe Lösung erhält, keinen Geruch nach Cyanwasserstoff erkennen lässt; hat man hierbei nicht zu viel Wasser genommen, so fängt diese Lösung bald an sich zu trüben, und setzt dann feine nadelförmige Krystalle einer Verbindung ab, welche Nitroharmalidin, Cyanwasserstoff und Schwefelsäure enthalten. Leider ist es mir nicht gelungen, die relativen Verhältnisse der Bestandtheile dieser Verbindung auszumitteln, denn sobald man sie nach dem Sammeln auf dem Filter durch Auswaschen von der sauren Mutterlauge zu trennen versucht, tritt sogleich eine Zersetzung ein, welche sich durch den Geruch nach Cyanwasserstoff deutlich zu erkennen giebt. Alle diese Erscheinungen aber scheinen mir darauf hinzudeuten, dass die aus Auflösung in Schwefelsäure durch Wasser gefällten Krystalle ein schwefelsaures Salz des *Hydrocyannitroharmalidins* sind, und dadurch wird es in hohem Grade wahrscheinlich, dass auch das *Hydrocyannitroharmalidin*, gleich dem Hydrocyanharmalin eine Basis ist, deren Salze aber noch leichter als die des Hydrocyanharmalins in Cyanwasserstoff und die entsprechenden Salze des Mutteralkaloïdes zerfallen. Da sich an die bestimmte Ausmittelung dieses Punktes theoretische Betrachtungen über die rationelle Formel des Nitroharmalidins knüpfen, insofern sich nämlich nicht einsehen lässt, wie das nach der Ansicht von Berzelius als $[(C_{27}H_{20}N_4O_2)O + \dddot{N}] + NH_3$ zu betrachtende Nitroharmalidin noch Cyanwasserstoff in seinen Paarling aufnehmen könne, so habe ich weitere Versuche zur Darstellung von *Hydrocyannitroharmalidinsalzen* angestellt, allein es ist mir nicht gelungen mich von ihrer Existenz zu überzeugen; ich erhielt zwar auf direktem Wege unter dem Mikroskope krystallinische Produkte, allein da nicht nur keines desselben sich auf eine so

charakteristische Weise von dem entsprechenden Salze des Mutteralkaloïdes unterscheidet, wie dies beim chlorwasserstoffsauren Hydrocyanharmalin der Fall ist, sondern im Gegentheile alle ganz das Ansehen der entsprechenden Nitroharmalidinsalze hatten, und bei Versuchen in grösserem Massstabe negative Resultate erhalten wurden, so muss die Ausmittelung dieses theoretisch wichtigen Punktes weiteren Forschungen überlassen bleiben.

Bei der Analyse des *Hydrocyannitroharmalidins* erhielt ich folgendes Resultat. 1,005 Grm. bei + 25° im Luftstrome getrockneter Substanz wurden mit Wasser gekocht und die Dämpfe in eine kaltgehaltene Auflösung von salpetersaurem Silberoxyde geleitet, wodurch 0,441 Grm. Cyansilber erhalten wurden, welche 0,089 Grm. oder 8,85 p. C. Cyanwasserstoff entsprechen. Dies stimmt hinreichend genau mit der Berechnung, wenn man die Verbindung aus gleichen Aequivalenten Nitroharmalidin und Cyanwasserstoff bestehend annimmt.

		In 100 Theilen.	
		Berechnet.	Gefunden.
Nitroharmalidin	3315,66	90,754	—
Cyanwasserstoff	338,78	9,246	8,85
	3653,44	100,000.	

Verwandlungen des Nitroharmalidins.

Bei der Beschreibung des *Nitroharmalidins* habe ich bereits einer Verwandlung erwähnt, welche dieses Alkaloïd beim Erhitzen oder längeren Stehen seiner theilweise durch Ammoniak gefällten Auflösungen erleidet. An dieses Verhalten knüpft sich eine andere Erscheinung an, welche das *Nitroharmalidin* beim Erhitzen im trocknen Zustande zeigt. Erhitzt man dasselbe in einem Chlorcalciumbade, so schmilzt es, wenn die Temperatur des Bades ungefähr + 120° erreicht hat, oder auch zuweilen bei einer nur wenig über 100° gesteigerten Temperatur, zu einer harzartigen, dunkelgelbbraunen Masse, welche beim Erkalten wieder fest wird. Es scheinen dabei keinerlei flüchtige Produkte zu entweichen, indem nur ein so unbedeutender Gewichtsverlust beobachtet wurde, dass er aus den letzten Spuren der dem pulverförmigen Alkaloïde anhängenden Feuchtigkeit erklärt werden konnte, es hat sich aber dabei, während ein grosser Theil des Alkaloïdes unverändert geblieben ist, der Rest desselben in ei-

nen Körper verwandelt, welcher mit jenem obenerwähnten Verwandlungsprodukte viel Aehnlichkeit besitzt. Letzteren kann man von dem unveränderten Alkaloïde auf die Weise trennen, dass man entweder die feingeriebene geschmolzene Masse so lange wiederholt mit Wasser auskocht, als dieses noch *Nitroharmalidin* daraus aufnimmt, oder indem man die geschmolzene Masse zuerst in Essigsäure löst, womit sie eine klare Lösung bildet und dieser nach hinreichender Verdünnung mit Wasser Salpetersäure zusetzt. Letztere schlägt das Verwandlungsprodukt nieder, während das salpetersaure *Nitroharmalidin* aufgelöst bleibt, und aus der filtrirten Lösung durch Abdampfen gewonnen werden kann. Ueber die Natur und Zusammensetzung dieses Verwandlungsproduktes haben mir die damit angestellten Versuche noch nicht hireichenden Aufschluss gegeben, und ich muss mich daher begnügen, nur seine Existenz anzuführen. Ebenso kann ich nur im Allgemeinen sagen, dass das *Nitroharmalidin* durch Behandlung mit verschiedenen Agentien noch anderweitige Verwandlungsprodukte liefert, welche noch ein genaues Studium erfordern.

XXI.

Zinkarseniat (wasserhaltiges) von der Kobaltgrube Daniel bei Schneeberg,

untersucht von

Otto Köttig.

Das Zinkarseniat fand sich auf einem Speiskobalt führenden Gange der vorbemerkten Grube nur da, wo in nicht zu grosser Entfernung von demselben mit Zinkblende imprägnirte Grünsteinzüge im Thonschiefer auftreten.

Zersetzung und wechselseitiger Austausch der Bestandtheile der Erze lieferten jedenfalls dieses sinterartige Mineral, welches sich auf Thonschiefer in offenen, seit längerer Zeit verlassenen Grubenbauen als dünner, vollkommen deckender Ueberzug gebildet hatte.

Die Farbe dieses Ueberzugs ist kermesinroth bis pfirsichblüthroth (von arsensaurem Kobaltoxydul), zuweilen fast weiss.

Die kermesinrothen Partieen bilden stetig verlaufende Krusten, die auf dem Querbruch deutlich krystallinisch-stängliche Struktur und perlmutterähnlichen Glasglanz zeigen. Die Oberfläche dieser kermesinrothen Schalen ist durch unvollkommene Krystallisation sammetartig schimmernd. Selten sind die einzelnen Krystallindividuen so getrennt, dass man mehrere Flächen derselben beobachten kann; auch ist dies nur mit Hülfe einer guten Lupe möglich.

An den Punkten, wo die krystallinische Kruste weniger stetig ausgebildet ist, treten die kleinen Krystalle häufig bündelförmig zusammen.

Die lichtkermesinrothen und pfirsichblüthfarbenen Partieen bilden gewöhnlich dünne Lagen, die oft heller und dunkler gefärbt mit einander wechseln. Auf dem Bruche bemerkt man hier Seidenglanz.

Die Oberfläche ist in der Regel matter und glatter, als die der dunkelkermesinrothen Partieen; zuweilen finden sich auf derselben kleine eierförmige Zusammenhäufungen von meist sehr reiner Pfirsichblüthfarbe.

Noch bemerkt man häufig auf den rothen Ueberzügen einen erdigen weissen Absatz der entweder ein noch neueres Gebilde, als das Zinkarseniat, oder ein Zersetzungsprodukt desselben ist. —

Der Strich des Minerals ist röthlichweiss.

Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach einer Richtung zu beobachten.

Durchsichtigkeit besitzt es in mittleren Graden; je nach der Intensität der Färbung kann man es als halb durchsichtig bis durchscheinend bezeichnen.

Die Härte weicht wenig von der des Kalkspathes ab.

Specifisches Gewicht nach mehrfachen Wägungen 3,1.

Verhalten des Minerals vor dem Löthrohre.

In einem Kölbchen erhitzt, giebt es reichlich Wasser und färbt sich dabei lichtsmalteblau.

Auf Kohle mit der Oxydationsflamme behandelt, verändert es erst durch Wasserverlust die Farbe, schmilzt dann zu einer

Perle, wird nach kurzer Zeit unter starker Entwickelung von Arsendämpfen eingesogen, und liefert bei fortgesetztem Glühen einen deutlichen Beschlag von Zinkoxyd. Der auf der Kohle befindliche Rückstand nimmt nach heftigem Feuer gewöhnlich eine grüne Farbe an. (Rinnmann's Grün.)

Sogleich und deutlicher erhält man den Zinkbeschlag, wenn man das Mineral mit Soda und etwas Borax auf der Kohle schmilzt.

Mit Flüssen im Oehr des Platindraths geschmolzen, ertheilt es demselben die Reaction des Kobalts.

Ein im Reductionsfeuer erzeugtes Arsen-Metallkorn liefert bei fortgesetzter Behandlung mit schmelzendem Borax zuletzt die Reaction des Nickels. —

In verdünnten Säuren ist das Zinkarseniat leicht löslich. —

Eine nur vorläufig ausgeführte quantitative Untersuchung lieferte folgende Resultate:

Arsensäure	37,17	(a. d. Verluste)
Zinkoxyd	30,52	
Kobaltoxydul	6,91	
Nickeloxydul	2,00	
Wasser	23,40	
	100,00.	

Spuren von Kalkerde.

Man ersieht aus der Zusammensetzung des Zinkarseniats die nahe Verwandtschaft desselben zur Kobaltblüthe, und kann es daher durch die Formel:

$$\left.\begin{matrix}\dot{Z}n^3\\ \dot{C}o^3\\ \dot{N}i^3\end{matrix}\right\}\overset{\therefore}{A}s + 8\dot{H}$$

bezeichnen.

Gang der Analyse. Das vollständig getrocknete Mineral wurde in Salzsäure gelöst und das Arsen als Schwefelarsen durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas abgeschieden.

Das Filtrat wurde durch Eindampfen vom Schwefelwasserstoffgas befreit; hierauf Zinkoxyd, Kobalt und Nickeloxydul durch kohlensaures Natron kochend ausgefällt, gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Die Oxyde wurden zur Abscheidung des Zinks mit einer hinreichenden Quantität reinem Zucker gemengt und einem heftigen Windofenfeuer ausgesetzt. Der kohlige Rück-

stand, der bloss noch Kobalt und Nickeloxyd enthielt, wurde mit Salpetersäure ausgezogen, die Lösung verdampft und die im Tiegel verbleibende Salzmasse zur Bestimmung von Kobalt und Nickel geglüht und gewogen. Im Kobalt-Nickeloxyd wurde nach der vom Herrn Professor Plattner angegebenen Methode das Nickel als Ni^4As bestimmt.

Das Gewicht des Kobalts und Nickeloxyduls wurde zur Berechnung des Zinkoxydes vom Gesammtgewicht der Oxyde subtrahirt. Eben so wurde zur Berechnung des Kobaltgehaltes die gefundene Menge Nickeloxyd vom Gewicht des Kobalt-Nickeloxyds in Abzug gebracht.

Die in vorstehender Analyse angewendete Methode, Zink und Kobalt zu scheiden, schliesst, wie bekannt, die Fehlerquelle ein, dass das Kobalt als Oxyd gewogen wird; da es sich aber um die Erreichung eines vorläufigen Resultats handelte, auch der Kobaltgehalt in dem zu untersuchenden Mineral nicht sehr bedeutend ist, erschien mir dieselbe für diesen Fall ausreichend. —

Durch die vom Herrn Professor Plattner angegebene Kobalt- und Nickelprobe auf trocknem Wege bestimmte ich noch die Kobalt- und Nickelgehalte der rein kermesinrothen und rein pfirsichblüthfarbenen, so wie auch der fast weissen Abänderungen dieses Minerals, und fand, wie sich erwarten liess, in den dunkel-kermesinrothen Partieen mehr Kobalt- und Nickeloxydul, als in den heller gefärbten Varietäten.

XXII.

Ueber den Atakamit.

Ulex analysirte (Ann. der Chem. u. Pharm. LXIX, 362) dieses Mineral. Es löste sich leicht in Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure, in ersterer unter Chlor-, in letzterer unter Chlorwasserstoffentwickelung; es löste sich ferner in Ammoniak zu einer dunkelblauen Flüssigkeit. Kalilauge scheidet Kupferoxyd ab. Durch Wasserstoff kann der Atakamit nicht vollständig zerlegt werden; es scheidet sich metallisches Kupfer aus, während

Chlorverbindungen des Kupfers entweichen. Die quantitative Prüfung liess, ausser etwas zufälliger Kieselerde, nur Kupferoxyd, Chlor und Wasser auffinden.

Die quantitative Analyse ergab im Mittel:

				Berechnet.
Kupferoxyd	0,5623	3 Aeq.	Kupferoxyd	0,5535
Kupfer	0,1456	1 „	Kupfer	0,1476
Chlor	0,1612	1 „	Chlor	0,1637
Wasser	0,1199	3 „	Wasser	0,1245
Kieselerde	0,0110			—
	1,0000			0,9893.

Die nach den Analysen von Klaproth, Proust und J. Davy abgeleitete Formel:

$$CuCl + 3(CuO + HO)$$

wird durch die Analyse von Ulex bestätigt. Es ist nach dem Verf. keinem Zweifel unterworfen, dass der Atakamit ein secundäres Verwandlungsprodukt ist, entstanden aus anderen Kupfererzen unter dem Einflusse von Luft und Meerwasser. Nach Haidinger's Beobachtung findet man ihn sogar, als sogenannte *Aerugo nobilis* auf antiken Geräthschaften von Kupfer- und Kupferlegirungen, die lange Zeit der Einwirkung des Meerwassers ausgesetzt waren.

XXIII.

Ueber die Einwirkung des Lichtes auf das Berliner Blau im luftleeren Raume.

Von

Chevreul.

(C. R. XXIX, 294.)

In den Untersuchungen, welche ich am 2. Juni 1837 der Akademie vorgetragen habe, über die Einwirkung des Lichtes, des Wasserdampfes, des Sauerstoffs, des Wasserstoffs und der feuchten und trocknen Luft, die mich auf die Wahrnehmung des ausserordentlich grossen Unterschiedes geführt haben, der zwischen der Einwirkung des Lichtes auf die Farbstoffe, und der gleichzeitigen des Lichtes und der Luft auf dieselben Stoffe

existirt, konnte ich die merkwürdige Thatsache nachweisen, dass in dem erleuchteten Vacuum die aller veränderlichsten Farbstoffe, wie das Carthamin, der Roucou, die Orseille sich Jahre lang unverändert erhalten, während das Berliner Blau in diesem Vacuum seine blaue Farbe verliert, indem es dabei Cyan oder Blausäure entwickelt. Nachdem ich unter Anderem beobachtet hatte, dass die Berührung mit Sauerstoff sogleich die ursprüngliche Farbe des entfärbten Berliner Blaues wieder herstellt, so schienen mir diese Erscheinungen hinreichend interessant, um sie wieder aufzunehmen, von dem Gesichtspunkte aus, mehrere Phänomene zu erklären, welche die Thiere und die Pflanzen während ihres Lebens darbieten. Ich arbeitete darüber eine Abhandlung aus, die 1837 in dem *Journal des Savants, November,* erschien, unter dem Tietel: *Considérations générales et inductions à la matière des êtres vivants.* Bei diesen Betrachtungen hatte ich angenommen, dass die Entfärbung des Berliner Blaues im beleuchteten Vacuum zu Stande komme durch einen Verlust von Cyan oder Blausäure, und dass die Wiederfärbung unter dem Einfluss des Sauerstoffs stattfinde, indem auf 9 Atome Eisencyanür es zwei Atome sind, welche 4 Atome Cyan an 4 Atome Eisencyanür abtreten, um diese in 4 Atome Eisencyanid (*Deutocyanure*) zu verwandeln, welche mit 3 Atomen Eisencyanür wieder Berliner Blau herstellen, während die zwei Atome entcyantes Eisen mit drei Atomen Eisen Eisenoxyd gebildet haben. Dabei ist keine Rücksicht auf das Wasser und dessen Elemente genommen, welche das Berliner Blau enthalten kann.

Mit dieser Hypothese in Uebereinstimmung machte ich eine Berechnung, zufolge der man nach fünf auf einander folgenden Färbungen und Entfärbungen auf 36 Atome Berliner Blau in runder Zahl 99 Atome Eisenoxyd und 8 Atome Berliner Blau haben müsste. Als ich meine Versuche über diesen Gegenstand wieder aufnahm, fand ich, dass seidene und baumwollene Stoffe, mit Berliner Blau gefärbt, die während sechs Jahren fünf Mal entfärbt und wieder gefärbt worden waren, indem sie im luftleeren beleuchteten Raume Cyan verloren, und sich unter dem Einflusse von Sauerstoff wieder färbten, eine eben so tiefe blaue Farbe erhalten hatten, als ihnen normal war, und dass sie, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt keine hinreichend grosse Menge

von Eisenoxyd abgeben, als dass meine damalige Erklärungsweise hätte richtig sein können.

Bei der Publikation meiner Abhandlung blieb dieser Punkt unentschieden, auf welche Weise die Entfärbung des Berliner Blaues zu erklären sei. Ich hoffte die Versuche wieder aufzunehmen, indem ich Berliner Blau anwendete, welches nicht auf organische Stoffe, wie Seide oder Baumwolle befestigt war, sondern auf Porcellan, und dieses dem absoluten Vacuum aussetzte, ohne dass Dämpfe organischer Substanzen zugegen wären.

Auf die Aussenseite zweier hohlen Porcellancylinder wurde möglichst reines Berliner Blau gebracht; der eine derselben wurde, nachdem eine mit reinem Kali *(potasse à l'alcool)* gefüllte, ausgezogene, jedoch offene, umgebogene Glasröhre hineingesetzt war, in eine weitere Glasröhre gesteckt und diese mit der Luftpumpe entleert und zugeschmolzen. Darauf wurde das Berliner Blau dem Lichte ausgesetzt; dasselbe war mit Abstufung auf das Porcellan aufgetragen. Das Aussetzen an das Licht dauerte drei Jahre. Die Entfärbung fand statt. Nach Verlauf dieser Zeit wurde die Glasröhre aufrecht in eine Untersatzglocke gebracht, in welchem sich eine Schicht Schwefelsäure befand, um das Innere auszutrocknen. Auf die Glocke wurde ein gewachster Kork mit drei Durchbohrungen gesetzt; mittelst einer Uförmigen, mit schwefelsaurem Bimsstein gefüllten Röhre, communicirte die Glocke mit einer Retorte, welche chlorsaures Kali und Kupferoxyd enthielt; und eben so auf der andern Seite mittelst einer Gasleitungsröhre mit einer mit Quecksilber gefüllten Glocke. Endlich ging durch die dritte Oeffnung ein Glasstab, der in einer Scheibe endigte, mit der man das Ende der Röhre, die das Berliner Blau enthielt, zerbrechen konnte. In meiner Abwesenheit war ermittelt worden, dass das Sauerstoffgas keinen Stickstoff enthielt; die Operation ward unterbrochen, um am andern Tage fortgesetzt zu werden; da bemerkte ich jedoch, dass das Quecksilber sich mit einer Haut bedeckt hatte, die nur durch ein, dem Sauerstoff beigemischtes fremdes Gas hatte herbeigeführt sein können. Ich fand sehr bald, dass dieses fremde Gas Chlor sein musste, und ich beobachtete darauf, dass beim Erhitzen eines Gemenges von chlorsaurem Kali und Kupferoxyd sich neben Sauerstoffgas auch etwas Chlor entwickele. Die Retorte wurde entfernt und durch eine mit Braunstein ersetzt,

indem diese zugleich mit einer Röhre mit schwefelsauren Bimsstein und einer mit Kalikalk verbunden wurde.

Diesmal wurde die Reinheit des Sauerstoffgases festgestellt, auch die Abwesenheit des Wasserdampfes, welcher nämlich durch Fluorborgas nicht entdeckt werden konnte. Nun wurde die Röhre, die das entfärbte Berliner Blau enthält, zerbrochen; diess bläute sich augenblicklich; während der Entfärbung hatte sich Cyan oder Cyanwasserstoffsäure entwickelt, welche von dem in der Glasröhre befindlichen Kali absorbirt worden waren. Nachdem das Berliner Blau wieder gefärbt war, erschien es, selbst nach sechs Tagen, nur schieferfarben. Ich behandelte 9 Milligramm davon mit so verdünnter Chlorwasserstoffsäure, dass sie nicht rauchte, und vergleichsweise 9 Milligramme gewöhnlichen Berliner Blaues gleichfalls. Das mindergefärbte Berliner Blau enthielt Eisenoxyd; das normale Berliner Blau jedoch nicht.

Aus meinen Versuchen folgt:

1) Unter dem Einfluss des Lichtes verliert das Berliner Blau im Vacuum seine blaue Farbe, unter Entwickelung von Cyan oder Cyanwasserstoffsäure.

2) Unter dem Einfluss des trockenen Sauerstoffgases nimmt es augenblicklich seine Farbe wieder auf.

3) Bei dieser Färbung bildet sich Eisenoxyd, entsprechend dem entcyanten Eisen, man kann dasselbe durch Chlorwasserstoffsäure auflösen.

4) Es bleibt noch übrig zu erklären, weshalb das Berliner Blau auf Seide oder Baumwolle befestigt, fünf Mal durch das Licht entfärbt werden kann, indem es Cyan oder Cyanwasserstoffsäure verliert, und durch Sauerstoffgas wieder gefärbt werden kann, ohne scheinbar an Farbe zu verlieren, und ohne dann an Chlorwasserstoffsäure Eisenoxyd abzugeben.

XXIV.
Notiz über das Vorkommen der Ameisensäure in den Brennnesseln.

Von
Prof. Dr. *Gorup-Besanez* in Erlangen.

Vor einiger Zeit hat Fr. Will durch mikrochemische und mikroskopische Versuche gezeigt, dass die Hautentzündung erregende Flüssigkeit in den Haaren der sogenannten Processionsraupe (*Bombyx processionea*), so wie in den Giftorganen einiger Insekten nichts Anderes sei, wie *Ameisensäure*.

Es lag nun die Frage sehr nahe, ob nicht vielleicht auch im Pflanzenreiche die Ameisensäure bereits fertig gebildet vorkomme, und in erster Reihe musste dabei an jene Gewächse gedacht werden, die durch Brennhaare oder ähnliche Organe eine analoge Wirkung ausüben, wie der Stich gewisser Insekten.

Herr Apotheker Lucas in Arnstadt hat in der That gefunden, dass der frische Saft von *Urtica urens* und *dioica* saure Reaktion zeigt, es wollte ihm jedoch nicht gelingen, die Ameisensäure als solche mit Bestimmtheit nachzuweisen.

Herr Dr. Brendl hat nun auf meine Veranlassung in meinem Laboratorium eine Reihe von Versuchen angestellt, wodurch mir die Gegenwart der Ameisensäure in den Brennnesseln erwiesen scheint.

Etwa ein Civilpfund der frisch gesammelten Pflanze (*U. urens* u. *dioica*:) wurde klein zerschnitten und zerquetscht mit der ungefähr 4fachen Menge Wassers und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure bei guter Abkühlung der Destillation unterworfen. Das Destillat war opalisirend, auf seiner Oberfläche schwammen einige wenige Oeltröpfchen, besass einen sehr widerlichen Geruch, und reagirte auf Lakmus kaum merklich sauer. Mit kohlensaurem Natron versetzt, und im Wasserbade abgeraucht, gab es eine bräunlich gefärbte Salzmasse, welche nur zum geringsten Theile zerfliesslich war, und grössentheils aus überschüssigem kohlensaurem Natron bestand.

Diese Masse wurde nun sehr vorsichtig in einer Glasretorte durch allmählich eingetragene verdünnte Schwefelsäure zerlegt, und

in der gut abgekühlten Vorlage ein deutlich saures Destillat erhalten, welches mit Ammoniak nahezu neutralisirt, alle für die *Ameisensäure* charakteristischen Reaktionen gab. Dieser Versuch schien mir aber für den Nachweis fertig gebildeter Ameisensäure nicht genügend, da durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die verschiedensten organischen Stoffe Ameisensäure *erzeugt* werden kann, und *denkbarer Weise* auch hier gegen das Ende der Operation die Ameisensäure durch Zersetzung entstanden sein konnte.

Es wurden daher 5 Civilpfund frischer Brennnesseln mit einer entsprechenden Menge Wassers ohne Zusatz von Schwefelsäure destillirt, und ein Destillat erhalten, welches sich von Obigem in Nichts unterschied. Es wurde wieder mit kohlensaurem Natron neutralisirt, abgeraucht, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, und das saure Destillat, um alle überschüssige Kohlensäure, und alles überschüssige Alkali, welche den Reaktionen sehr hinderlich sind, zu vermeiden, mit kohlensaurem Kalk digerirt, und filtrirt. Das gelbliche Filtrat, im Wasserbade concentrirt, erwies sich als *ameisensaurer Kalk*. Es reducirte Silber- und Quecksilbersalze, gab mit Schwefelsäure sehr intensiv den charakteristischen Geruch der Ameisensäure und mit Schwefelsäure und Alkohol den noch charakteristischeren des *Ameisenäthers*. Oxalsaures Ammoniak gab Kalk zu erkennen.

Die Menge der in den Brennnesseln vorhandenen Ameisensäure ist jedenfalls gering, dies kann aber nicht befremden, wenn man annimmt, dass diese Säure nur in den Brennhaaren enthalten ist, eine Annahme, welche ihre Berechtigung in mikroskopischen Beobachtungen findet, die Will und Lucas anstellten. Wenn nämlich unter dem Mikroskop zur Pflanze Silberlösung gesetzt und gelinde erwärmt wird, so erfolgt die Reduktion immer zuerst an der Mündung der Brennhaare.

XXV.

Ueber die elektrochemische Theorie.

Von

Becquerel.

(*Ann. de chim. et de phys. XXVII, 1.*)

Wenn die Principien, welche einer Theorie zu Grunde liegen noch der Gegenstand eines Streits sind, und wenn neue Entdeckungen sie täglich mehr aufklären, so ist es angemessen dieselben von Zeit zu Zeit einer neuen Erörterung zu unterwerfen, um zu erfahren ob sie festgehalten oder modificirt werden müssen. Diess ist auch der Zweck der vorliegenden Abhandlung über die elektrischen Wirkungen, welche in den chemischen Erscheinungen und in der Berührung der Körper im Allgemeinen ihren Grund haben, und welche von einer der grössten wissenschaftlichen Notabilitäten benutzt worden sind, um den elektrischen Zustand der Atome vor und nach ihrer Vereinigung und demzufolge die Identität der Verwandtschaftskraft und der elektrischen Kraft darzuthun. Diese Frage hat mich seit 30 Jahren unablässig beschäftigt, und zwar unter dem experimentellen Gesichtspunkte und ohne alle vorgefasste Meinung über die Natur der Atome.

Ich will zunächst die elektrochemische Theorie kurz darlegen, so wie ich sie in meinem *Traité experimental de l'electricité et du magnetisme t. VI, 333* entwickelt habe, damit man meinen Antworten auf die derselben gemachten Einwürfe besser folgen könne. Hängt die Einwirkung der heterogenen Theilchen bei den chemischen Wirkungen, so wie die der gleichartigen Theilchen bei der Aggregation von elektrischen Kräften oder von den Materien eigenthümlichen unbekannten Kräften ab? Dies ist eine Frage, welche die Chemiker und Physiker seit mehr als 40 Jahren beschäftigt. Sie ist zuerst von Davy angeregt worden; Berzelius hat sie zur Grundlage seiner elek-

trochemischen Theorie gemacht; Ampère hat sie unter einem anderen Gesichtspunkte betrachtet, mehrere Chemiker endlich haben sie bestritten und durch Erörterung der Thatsachen auf ihren wahren Werth zurückgeführt. Davy entwickelte in seiner Baker'schen Vorlesung vom 20. Nov. 1806 (Phil. Transact. 1807) seine Ansichten über die Beziehungen, welche seiner Meinung nach zwischen der Verwandtschaft und den elektrischen Kräften bestehen sollten. Unter den Substanzen, welche sich chemisch verbinden, sagt er, zeigen alle diejenigen deren chemische Energie bekannt ist, entgegengesetzte elektrische Zustände bei der gegenseitigen Berührung und setzt man eine vollkommen freie Beweglichkeit ihrer Theilchen voraus, so müssen sie sich vermöge ihrer elektrischen Gegensätze einander anziehen. Denkt man sich zwei Körper deren Moleküle sich in entgegengesetzt elektrischen Zuständen befinden und nimmt an, dass diese Zustände hinlänglich gesteigert sind um ihnen eine grössere gegenseitige Anziehung zu ertheilen als die der Aggregation ihrer eigenen Theilchen ist, so bilden sie eine Verbindung die mehr oder weniger innig sein wird, je nachdem die entgegengesetzten Kräfte mehr oder weniger sich im Gleichgewichte befinden, und diesem Gleichgewichte wird die Veränderung der Eigenschaften entsprechen." Zugleich wird Vereinigung der beiden entgegengesetzten Elektricitäten und Wärmeentwickelung stattfinden, welche das Resultat der Ausgleichung ist.

Berzelius, welcher diese Theorie angenommen hat, betrachtet die Elektricität als eine ätherische Flüssigkeit von unbekannter Natur, welche allgemein verbreitet ist, alle Körper mit derselben Leichtigkeit durchdringt, wie das Licht eine Glasplatte und sich unter gewissen Umständen in zwei Stoffe von entgegengesetzten Eigenschaften theilen kann, welche keine Analogie mit der Materie haben, von welcher sie aber auch keine Eigenschaft ist, schon deshalb nicht, weil sie von einem Körper auf den andern übergehen kann. Indem er die Unabhängigkeit von Elektricität und Materie anerkennt, nimmt er doch eine innige Beziehung zwischen beiden an. Berzelius hat endlich die Atome mit kleinen elektrischen Säulen verglichen, analog den Turmalinen, welche durch die Wärme Polarität annehmen, wobei er zugleich annimmt, dass beide Pole ungleiche Intensität haben können. Er lässt demzufolge die Verbindung der heterogenen

Atome von der anziehenden Wirkung der ungleichnamigen Pole abhängen, deren elektrischer Zustand durch die Wärme erhöht war. Ich werde auf diese Polarität zurückkommen.

Ampère vermuthete, dass die Atome eine eigenthümliche Elektricität besitzen, deren Art von der Rolle abhänge, welche sie in den Verbindungen spielen, und die sie nicht verlieren können ohne zugleich aufzuhören zu existiren. Er glaubt, dass diese Elektricität versteckt sei durch eine Atmosphäre entgegengesetzter Elektricität, so lange sie nicht in eine Verbindung eingehen. Er nimmt an, dass der Wasserstoff, die Alkalien und die Oxyde elektropositiv, der Sauerstoff und die Säuren elektronegativ seien.

Ehe ich diese Systeme bespreche, will ich an die Hauptthatsachen erinnern, welche eine Beziehung zwischen der Affinität, der Aggregationskraft und der elektrischen Kraft feststellen. Spaltet man mit angemessener Vorsicht einen Krystall aus einer die Elektricität schlecht leitenden Substanz, so erhält jeder der getrennten Theile einen Ueberschuss an entgegengesetzter Elektricität, welcher von der Zerstörung der Aggregation herrührt. Macht man den Versuch im Dunkeln, besonders mit Glimmerblättern, so bemerkt man schwaches Leuchten, welches von der Wiedervereinigung des grössten Theiles der entwickelten Elektricitäten herrührt. Unter denselben Umständen geben die krystallisirten Leiter keine Elektricität, weil die sich entwickelnden Elektricitäten sich sogleich wieder vereinigen, ehe sie eine hinreichende Tension erlangt haben, um Licht zu entwickeln. Beim Reiben rührt die Entwickelung der Elektricität von einer Störung in der Gleichgewichtslage der Moleküle her, die Oberflächen, deren Theilchen die grösste Biegsamkeit besitzen, haben eine Neigung negative Elektricität anzunehmen, während die, deren Theilchen sich minder leicht verschieben lassen, gewöhnlich positive Elektricität annehmen. Ich sage, gewöhnlich, weil sich kein allgemeines Gesetz über diese Resultate aussprechen lässt, da sie bisweilen von Ursachen abhängen, die sich aller Untersuchung entziehen. Der Druck bringt ähnliche Wirkungen hervor, die um so deutlicher sind, je mehr die Oberflächen an einander haften. Wenn man sie dann trennt, so entsteht eine Art von Spaltung und folglich eine elektrische Wirkung, der bei der Spaltung entstehenden analog. Man sieht also, dass bei der Zerstörung der

Molekularattraktion Elektricität entwickelt wird. Andererseits, wenn ein leitender isolirter Körper der Wirkung durch den Einfluss eines elektrisirten Körpers unterworfen wird, so wird eine ausserordentlich geringe Menge seiner natürlichen Elektricität zersetzt, die dabei freiwerdenden beiden Elektricitäten verbinden sich sogleich wieder, wenn der elektrisirte Körper erstarrt. Diese Wirkung ist um so energischer, je besser der erste Körper leitet, je stärker die Tension des letztern ist, und je mehr die Körper einander genähert werden. Zugleich werden die Kräfte welche die Moleküle vereinigen, geschwächt, und zwar um so mehr, je grösser die vertheilende Wirkung ist; diess kann bis zur Trennung derselben sich steigern. Die zersetzende Wirkung der Säule ist ein Beispiel dieser Art, und der Blitz, wenn er Körper trifft, bietet deren sehr viele. Die oben angeführten allgemeinen Thatsachen zeigen schon die Beziehungen zwischen den chemischen und den elektrischen Kräften und weisen die Existenz der beiden Elektricitäten in den Molekularzwischenräumen der Körper nach, so wie deren Austreten, wenn das natürliche Gleichgewicht der Moleküle durch mechanische oder vertheilende Wirkungen gestört wird.

Diese Menge von Elektricität, welche in den Zwischenräumen des Körpers enthalten ist und zur Constitution des Körpers wesentlich gehört, gestattet uns eine Vorstellung von dem Grade der Kraft, vermöge deren die Affinitäten die heterogen Atome bei der Berührung festhalten können. Ich gehe über zu der Beziehung zwischen Elektricität und Wärme. Sobald die Wärme sich durch einen geschlossenen metallischen Bogen bewegt und sie einem Hindernisse begegnet, welches sich ihrer freien Fortbewegung entgegenstellt, so entsteht eine Elektricitätsentwickelung, welche durch die Erzeugung eines elektrischen Stromes wahrnehmbar wird, dessen Richtung anzeigt, dass die positive Elektricität in der Regel das Hinderniss überwindet. Es scheint demnach als ob die Wärme, wenn sie sich in einem Körper nicht frei fortpflanzen kann, sich in zwei Elemente, in negative und in positive Elektricität zersetzte.

Wenn andrerseits das elektrische Fluidum in einem Körper circulirt und ein Hinderniss seinem Durchgange sich entgegensetzt, so erzeugt sich Wärme an dem Orte selbst, wo der Wi-

derstand stattfindet. Dies zeigt eine gegenseitige Abhängigkeit zwischen beiden Agentien.

Da aber die Wärme, indem sie die Körper ausdehnt, eine beginnende Spaltung bewirkt und folglich eine Entwickelung von Elektricität, so geben die beiden freigewordenen Elektricitäten, indem sie sich wieder verbinden, wenn die Körper schlechte Leiter sind, Lichterscheinungen welche Analogie haben mit der unter denselben Umständen erzeugten Phosphorescenz, oder wenn sie Leiter sind, elektrische Ströme, wie z. B. Wismuth, Antimon, Eisen u. s. w.

Diese mehr oder minder unmittelbare Wiedervereinigung der beiden Elektricitäten findet auch statt wenn man krystallisirte schlecht leitende Körper in einem Achatmörser zerreibt, da die Lamellen, von welchen die einen positive, die anderen negative Elektricität besitzen, immer in Berührung sind.

In einigen regelmässig krystallisirten Körpern, wie Turmalin, Topas u. s. w. bewirkt die Wärme eine Vertheilung der Elektricität wie in den elektrischen Säulen: diese Krystalle besitzen alsdann Polarität, welche jedoch nur vorhanden ist, insofern die Temperatur zunimmt oder abnimmt; aber sie verschwindet sobald die Temperatur stationär ist. In diesem Falle ist die elektrische Wirkung das Resultat der Ausdehnung oder Zusamsammenziehung der Moleküle.

Man kann demnach die elektrischen Eigenschaften der Atome nicht mit denen des Turmalins vergleichen, da im letztern diese Eigenschaften nur vorübergehend sind, während sie nach Berzelius's Ansicht, in den Atomen durch die Wärme immer erhöht werden müssten, die Temperatur möge stationär sein oder nicht.

Die Erfahrung lehrt uns auch, dass die Wärme sich durch eine Reihe von Zersetzungen und Wiedervereinigungen des natürlichen Fluidums in den Körpern fortzupflanzen scheint, die so vor sich gehen, dass das Theilchen, welches sich zuerst erhitzte, an der Wärmequelle positive Elektricität annimmt und ihr negative Elektricität zuführt; dieses Theilchen verhält sich zu dem nächstfolgenden wie die Wärmequelle zu dem ersten sich verhielt und so fort, bis die Temperatur in allen Theilen des Körpers dieselbe geworden ist. Da nun die Wärme sich in den Körpern durch Strahlung von Molekül zu Molekül fortbewegt,

so wird man veranlasst zu glauben, dass auch diese Strahlung durch eine Reihe von Zersetzungen und Wiedervereinigungen des natürlichen Fluidums erfolge.

Endlich zeigen auch die thermoelektrischen Erscheinungen in geschlossenen metallischen Bögen einige Beziehungen zwischen der Wärme und der Elektricität, an welchen das Leitungsvermögen und die specifische Wärme Theil nehmen.

Davy hat, wie angegeben, zuerst die Ansicht ausgesprochen, dass die Wärme durch Vereinigung der beiden Elektricitäten erzeugt werde. Er suchte dies zu beweisen durch seinen merkwürdigen Versuch über die im leeren Raume stattfindende Licht- und Wärmeentwickelung bei der Entladung einer sehr starken Säule zwischen zwei Kohlekegeln; da aber die beiden Elektricitäten in diesem Versuche materielle Theilchen mit sich fortführen, so weiss man nicht, bis zu welchem Punkte diese letzteren an der Erzeugung der Licht- und Wärmeerscheinungen Theil haben. Es könnte in der That der Fall sein, dass die Elektricität vermöge ihrer ungeheuren Geschwindigkeit diesen Theilchen eine solche Vibrations-Geschwindigkeit ertheilte, dass sie eine ungeheuere Menge von Wärme und Elektricität entwickelten. Ausserdem darf man niemals vergessen, dass die Elektricität, wenn sie von einem Körper zu einem andern übergeht, stets Materie fortführt und dass, wenn die dazwischen befindlichen Mittel oder die Leiter ihr solche nicht liefern, die Licht- und Wärmewirkungen aufhören und die Elektricität im Zustande der Diffusion entweicht. Diess geschieht im leeren Raume über Quecksilber und anderen nicht merklich verdampfbaren Flüssigkeiten.

Um die Beziehungen, welche zwischen der Wärme und der Elektricität stattfinden, zusammenzufassen, führe ich hier die beiden Gesetze an, welchen die Entwickelung der Wärme beim Durchgange der Elektricität durch metallische Drähte folgt.

Erstes Gesetz. Welches immer die Länge eines Metalldrathes sei, wenn sein Durchmesser constant und die Menge der Elektricität unveränderlich ist, so ist die Erhöhung der Temperatur an jedem Punkte dieselbe.

Zweites Gesetz. Die Menge der erzeugten Wärme steht in direktem Verhältnisse zum Leitungswiderstande und ist proportinal dem Quadrate der durchgehenden Elektricitätsmenge.

Diese beiden Gesetze stellen die Beziehungen dar, welche zwischen der Elektricität, der Wärme und der Materie bestehen. Ich gehe nun zu den Beziehungen über, welche zwischen den Affinitäten und den elektrischen Kräften stattfinden: Beziehungen, welche alle Data vervollständigen, auf die man sich bei Aufstellung einer elektrochemischen Theorie stützen muss.

Wenn sich eine Säure mit einem Alkali verbindet, so entwickelt erstere positive, letzteres negative Elektricität. Diese beiden Elektricitäten, mit Ausnahme der sehr kleinen Menge, welche von den Apparaten herrührt, verbinden sich sogleich wieder in der Flüssigkeit um wieder neutrales Fluidum zu erzeugen. Da nun unter diesen Umständen zugleich Wärmeentwickelung stattfindet, so hat man geglaubt, dass diese von jener Wiedervereinigung herrühre, die, indem sie durch die materiellen Theilchen erfolge, welche sich auf dem Wege der beiden Elektricitäten befinden, eine unendliche Menge partieller Strömungen erzeugen müsse, welche um so mehr Wärme entwickeln würden, je lebhafter die chemische Wirkung und je weniger leitend die materiellen Theilchen wären. Diese Hypothese hat Joule dadurch zu stützen gesucht, dass zufolge seiner Versuche die bei der Verbrennung entwickelte Wärme durch den Widerstand erzeugt wird, welchen die Elektricität erleidet, indem sie vom Sauerstoffe in den verbrennlichen Körper im Momente der Verbindung übergeht.

Wenn Joule's Gesetz sich bei allen chemischen Wirkungen bestätigte, so würde bewiesen sein, dass die bei der Reaktion zweier Körper aufeinander entwickelte Wärme von dem Widerstande abhängt, welcher sich der Wiedervereinigung der beiden freigewordenen Elektricitäten entgegenstellt, indem sie die materiellen Theilchen durchlaufen, die sich auf ihrem Wege befinden.

Bei der Oxydation eines Metalles verhält sich der Sauerstoff wie eine Säure, das Metall oder der andere Körper wie ein Alkali. Im Allgemeinen wenn zwei Körper auf einander wirken, so entwickelt derjenige, welcher die Rolle der Säure spielt, positive, der welcher sich wie ein Alkali verhält, negative Elektricität. Bei den Zersetzungen sind die elektrischen Wirkungen umgekehrt d. h. die Säure entwickelt negative, das Alkali positive Elektricität. Man sieht also, dass die Affinitäten und die elektrischen Kräfte sich immer begleiten und in gegenseitiger

Abhängigkeit stehen. Bei den Doppelzersetzungen findet keine Störung im Gleichgewichte der elektrischen Kräfte statt; es ist unmöglich dabei auch nur die geringsten Spuren von Elektricität mit den empfindlichsten Apparaten nachzuweisen.

Eine saure Lösung verhält sich zum Wasser wie eine Säure indem sie sich mit einem Alkali oder einem Oxyde verbindet und das Wasser wie ein Alkali. Eine alkalische Lösung wirkt auf das Wasser wie ein Alkali auf eine Säure, also verhält sich in dem einen Falle das Wasser wie ein Alkali, im andern wie eine Säure.

Eine neutrale gesättigte Lösung wirkt wie eine Säure auf eine verdünnte Lösung derselben Substanz. Da nun hierbei keine Verbindung stattfindet, so kann nur eine Molekularbewegung die elektrische Wirkung hervorbringen.

Die Gasarten geben bei ihrer Einwirkung auf Wasser ebenfalls elektrische Wirkungen, welche denselben Gesetzen folgen. Um sich davon zu überzeugen braucht man nur zwei Platinplatten mit dem Multiplicator zu verbinden, von denen die eine mit Wasserstoff die andere mit Sauerstoff bedeckt ist und sie gleichzeitig in Wasser zu tauchen. Es zeigt sich sogleich ein Strom dessen Richtung anzeigt, dass die erste negative und die zweite positive Elektricität in Berührung mit dem Wasser annimmt. Die Wirkungen sind übrigens noch dieselben, wenn bloss eine der Platten mit Sauerstoff oder Wasserstoff überzogen ist.

Die Verbrennungserscheinungen machen keine Ausnahme von der allgemeinen Regel.

Man sieht also, dass die chemischen Wirkungen, von welcher Art sie immer sein mögen, im Augenblicke, wo sie vor sich gehen, elektrische Wirkungen hervorbringen, die einfachen Gesetzen unterworfen sind, gegen welche nur einige unbegründete Einwürfe erhoben worden sind.

Ich komme auf Ampère's Theorie zurück, welche zur Zeit ihrer Bekanntmachung günstig aufgenommen wurde, aber keineswegs den Bedürfnissen der Wissenschaft entspricht. Die Säuren sind, wie angeführt, ausserordentlich negative Körper, umgeben mit Atmosphären entgegengesetzter Elektricität, deren sie sich entledigen im Augenblicke, wo sie in Verbindungen eingehen, um sie wieder aufzunehmen von den umgebenden Körpern, wenn die Verbindung gestört wird. Hieraus ergeben sich in beiden

Fällen umgekehrte elektrische Wirkungen. Die Alkalien bringen die entgegengesetzte Wirkung hervor.

Diese Theorie erklärt besser, als die von Berzelius, die bei den chemischen Wirkungen beobachteten elektrischen Erscheinungen, so wie die fortdauernde Berührung der Atome, so lange die Verbindung dauert, weil diese die Folge der gegenseitigen Anziehung der beiden den Atomen eigenthümlichen entgegengesetzten Elektricitäten ist. Wenn jedoch die Säuren constant elektronegativ und die Alkalien elektropositiv sind und der Contakt der Atome in ihrer Verbindung von der anziehenden Wirkung der beiden entgegengesetzten Elektricitäten abhängt, so kann man doch fragen, warum (wovon es so viele Beispiele giebt) gewisse Säuren sich wie Alkalien gegen andere Säuren verhalten und elektropositiv bei Gegenwart der letztern werden; warum ein Alkali oder ein Oxyd gleichfalls wie eine Säure in Bezug auf ein anderes Oxyd wirkt, so dass es elektronegativ wird, so elektropositiv es auch vorher war? Ampère nimmt, um diese Schwierigkeit zu heben, an, dass die Atome unabhängig von ihrer eigenthümlichen Elektricität, noch wie alle anderen Körper eine gewisse Menge natürlicher Elektricität besitzen, vermöge deren sich ähnliche Wirkungen erzeugten, wie die, welche man wahrnimmt, wenn zwei Körper, die sehr ungleich mit derselben Elektricität geladen sind, zusammengebracht werden, wobei die Repulsion sich in Attraktion umändert. Man kann auch die Schwierigkeit lösen, wenn man die elektrische Polarität von Berzelius annimmt, aber diese Erscheinungen hängen doch wahrscheinlicher von sehr einfachen Ursachen ab.

Die Zersetzungen mittelst der elektrischen Säule werfen ebenfalls einiges Licht auf den elektrischen Zustand der Atome in den Verbindungen, weil sie uns lehren, dass die Affinitäten durch die elektrischen Kräfte zerstört werden, dass die Wirkung der letztern bestimmt ist, und dass eine Substanz nicht an einen der Pole übergeführt werden kann, wenn sie nicht mit einer anderen Substanz verbunden ist, die Neigung hat, sich zum anderen Pole zu begeben. Diese Erscheinungen zeigen, dass der elektrische Zustand der Atome in den Verbindungen nur verdeckt (*dissimulé*) ist, wie Ampère glaubt, oder dass er, in einem wie im anderen Falle, das Resultat einer Wirkung durch Vertheilung (*influence*) ist von Seiten der bewegten

Elektricität. Man sieht, dass wenn die elektrischen Kräfte nicht die Affinitäten erzeugen, diese beiden Arten von Kräften untereinander in solchen Beziehungen stehen, dass die zweiten durch die ersten geschwächt, zerstört oder vermehrt werden können. Diese Eigenschaft der bewegten Elektricität, dass sie nur auf eine gelöste Substanz wirkt, wenn diese mit einer andern Substanz verbunden ist, die Neigung hat, sich zum andern Pole zu begeben, setzt den Dualismus oder die Verbindungsweise durch Antagonismus ausser Zweifel. Wenn in der That diese Art der Verbindung nicht existirte, wie sollten dann die elektrochemischen Zersetzungen organischer oder unorganischer Verbindungen immer diese Besonderheit zeigen, dass sie in zwei verschiedene Theile sich spalteten, die entgegengesetzte Eigenschaften zeigen und wieder vereinigt durch die Wirkung der Affinitäten oder der elektrischen Kräfte, wenn keine Bildung secundärer Produkte stattgefunden hatte, wieder die ursprünglichen Zusammensetzungen geben. Wenn wir fortfahren die Beziehungen zwischen beiden Arten von Kräften auseinander zu setzen, so sehen wir, dass die chemische Wirkung des Stromes auch dadurch bestimmt wird, dass die Aequivalente der Körper von gleichen Elektricitätsmengen begleitet sind, und dass der Einfluss des Wassers sich bei der elektrochemischen Zersetzung wie bei den gewöhnlichen chemischen Wirkungen geltend macht. Wenn man z. B. einen elektrischen Strom durch ein Gemenge von zwei Salzlösungen gehen lässt, so wird, je nach den Verhältnissen des Gemenges und der Stärke des Stromes, das Salz, dessen Elemente durch die schwächsten Affinitäten verbunden sind, ganz oder zum Theil zersetzt, während das andere Salz gar keine oder nur eine theilweise Zersetzung erleidet.

Hätte man ein Mittel, die Elektricitätsmenge mit grosser Genauigkeit zu schätzen, welche die Atome in den Verbindungen begleitet und welche nothwendig derjenigen gleich sein, muss, welche die Säule in Thätigkeit setzt um ihre Trennung zu bewirken, so könnte man die Affinitäten, wenn zugleich Temperatur, Einfluss des Wassers u. s. w. berücksichtigt würden, unter einander vergleichen.

In den hier ausgesprochenen Betrachtungen habe ich angenommen, dass keine Elektricitätsentwickelung beim Contakte

zweier Körper stattfinde, wenn nicht chemische Wirkung, Temperaturdifferenz, mechanische oder Molekulärwirkung vorhanden sei, und ich habe daraus, wie schon früher de la Rive, geschlossen, dass das Gleichgewicht der elektrischen Kräfte nur gestört werde, wenn die Materie durch irgend eine Ursache in Bewegung gesetzt wird. Man hat dieser allgemeinen Regel die Wirkungen der statischen Elektricität entgegengesetzt, welche bei Berührung von Gold und Platin stattfinden. Aber diese Wirkungen hängen, wie E. Bequerel nachgewiesen hat, nicht von der ungleichen Berührung der beiden Metalle ab, denn wenn man zwei Condensatorplatten, die eine von Platin, die andere von Gold auf einander legt, und sie dann durch einen metallischen Bogen in Verbindung setzt, so erhält man stets eine elektrisirte Ladung: das Platin ist negativ, das Gold positiv. Setzt man eine Zinkplatte an die Stelle der Goldplatte, so wird das Platin ebenfalls negativ, wenn man aber die Verbindung, statt durch einen metallischen Bogen mittelst der feuchten Finger bewirkt, so hat man die umgekehrte Wirkung.

Nach de la Rive befindet sich das Platin, indem es sich sehr langsam oxydirt, in einem negativen Zustande. Er stützt seine Meinung auf die Thatsache, dass die elektrischen Wirkungen in dem Masse abnehmen, als man die Firnissschicht verstärkt, welche die Luft auf das Metall zu wirken verhindert.

E. Becquerel hat die Wirkung der Gase auf die metallischen Oberfläche folgendermaassen dargethan.

Nimmt man einen aus zwei Platinplatten gebildeten Condensator, der nur auf den gegeneinander stehenden Flächen mit Firniss überzogen ist, und berührt man, nachdem der Apparat einige Zeit in der Luft gestanden hat, jede der Platten mit einem feuchten Finger, so zeigt sich keine Wirkung, hebt man aber eine der Platten ab, taucht sie einige Augenblicke in Wasserstoffgas, bringt sie dann wieder an ihren Platz und stellt die metallische Verbindung her, so nimmt der Condensator eine merkliche Ladung an. Die in Wasserstoffgas getauchte Platte wird positiv, die in der Luft gebliebene oder in Sauerstoff getauchte nimmt negative Elektricität an. Die Wirkungen dauern einige Zeit lang. Nimmt man eine Goldplatte und eine Platinplatte, so verhält sich das Gold, welches für die Gase ein ge-

ringeres Leitungsvermögen besitzt als das Platin, wie die mit Wasserstoff bedeckte Platinplatte.

Ueberzieht man die nicht in Contakt befindliche Oberfläche jeder Platte mit Gummilackfirniss, so kommt man bei einer gewissen Dicke des Ueberzuges dahin, dass nach dem Eintauchen der Platte in Wasserstoffgas keine elektrischen Wirkungen mehr hervorgebracht werden können.

Was die Resultate anlangt, die man erhält, wenn die Platinplatte und die Zinkplatte in metallischen Contakt gebracht werden, so muss sich die letztere, da das gebildete Oxyd sie verhindert sich mit condensirtem Sauerstoff zu überziehen, wie die in Wasserstoff eingetauchte Platinplatte verhalten und also negative Elektricität annehmen. Stellt man die Verbindung mit den feuchten Finger her, so wird das Zink oxydirt und nimmt negative Elektricität an.

Es bleibt noch zu erklären übrig, woher es kommt, dass wenn zwei Platinplatten, die eine in Sauerstoff, die andere in Wasserstoff, eingetaucht worden sind, sie eine entgegengesetzte elektrische Ladung annehmen. Dies erklärt sich, wenn man mit de la Rive annimmt, dass in dem einen Falle der Sauerstoff unaufhörlich strebt, das Platin zu oxydiren und im anderen der Wasserstoff, das gebildete Oxyd zu reduciren.

Diese Betrachtungsweise steht nicht in Widerspruch mit den bekannten Thatsachen, da man weiss, dass eine ausserordentlich geringe chemische Wirkung wahrnehmbare statische Wirkungen hervorbringt. Ich habe nachgewiesen, dass die Oxydation einer Menge Wasserstoff, die ein Milligramm Wasser erzeugt, genug Elektricität entwickeln kann, um eine belegte Fläche von 1 Quadratmeter zwanzigtausendmal so zu laden, dass sie Funken von 1 Centimeter giebt; 1 Milligramm Platin würde demnach bei seiner Oxydation nahe 2000 Ladungen von gleicher Intensität geben. Nach einer einfachen Berechnung ergiebt sich hieraus, dass die Oxydation von $\frac{1}{10,000}$ Milligramm Platin hinreichen würde, den Condensator 2000 Mal zu laden. Es steht also nichts entgegen, die erzeugten elektrischen Wirkungen, wenn die Oberfläche des Platins Sauerstoff condensirt hat, der Oxydation dieses Metalles zuzuschreiben.

Die auseinandergesetzten Principien habe ich beständig festgehalten, die dagegen gerichteten Einwürfe können mich nicht

veranlassen, sie zu modificiren. Berzelius welcher während längerer Zeit durch chemische Wirkungen erzeugte Elektricität angenommen hatte, ist später zur Volta'schen Theorie zurückgekehrt, ohne auch nur, wie Davy, die Mitwirkung der chemischen Wirkung bei der Ladung der Säule anzunehmen.

Diese Aenderung seiner Ansichten hat mehrere Ursachen: 1) die von ihm angenommene Existenz einer katalytischen Kraft; 2) die Beziehungen, welche er zwischen den Wirkungen dieser Kraft und der elektrischen Wirkung des Contaktes annimmt, Beziehungen der Art, dass der Contakt, indem er den elektrischen Zustand der Atome ändert, unter gewissen Umständen fähig ist, die Verbindungen zu zersetzen und neue zu bilden; 3) die mathematische Theorie Ohm's, welche in Deutschland allgemein angenommen worden ist, wo man sich mehr mit systematischen Ansichten über die Ursache der Elektricitätsentwickelung als mit Versuchen beschäftigt hat, um die Ursachen der Elektricitätsentwickelung im Allgemeinen zu ermitteln. Die Physiker, welche diese Frage gründlich erörtert haben, sind zu dem Resultate gekommen, dass die elektromotorische Kraft Volta's unzureichend sei, um die zahlreichen Thatsachen zu erklären, mit denen die Elektrochemie seit 30 Jahren bereichert worden ist.

Da die Ideen von Berzelius über die katalytische Kraft mit denen zusammenhängen, welche man über die Beziehungen der Affinitäten zu den elektrischen Kräften ausgesprochen hat, so muss ich darüber einige Worte bemerken.

Die katalytische Kraft ist diejenige, welche sich bei Berührung gewisser Körper mit anderen äussert und eine chemische Wirkung veranlasst. Bald werden Verbindungen zerstört, bald bilden sich Verbindungen, ohne dass die Körper, welche diese Wirkungen hervorbringen, die mindeste Veränderung in ihrer Constitution erleiden.

Der Platinschwamm äussert eine Wirkung dieser Art auf das Knallgas; mit Alkohol befeuchtet bewirkt er die Oxydation des Alkohols zu Essigsäure. Bisweilen werden die Körper, welche eine solche Eigenschaft besitzen, selbst verändert oder zerstört, wie der Zucker, welcher sich bei Gegenwart von Hefe in Alkohol und Kohlensäure zerlegt.

Berzelius nimmt an, dass die katalytische Kraft noch all-

gemeiner in den organischen und besonders in den lebenden Körpern wirkte, wo man aus demselben Safte eine Menge von Produkten entstehen sieht, deren Bildung man nur erklären kann, wenn man annimmt, dass die festen Theile an verschiedenen Punkten verschiedene Umwandlungen in den Bestandtheilen der Säfte des lebenden Körpers veranlassen.

Um die katalytische Kraft zu erklären nimmt Berzelius zu den elektrischen Contaktwirkungen seine Zuflucht, die er früher verlassen hatte. Dies erscheint aber unzulässig, weil die Kraft, welche die elektrische Wirkung erzeugt, nur erscheint, wenn die Körper gute Leiter der Elektricität sind, während die katalytische Kraft diese Bedingung nicht voraussetzt, da man weiss, dass Bimstein, Porcellan, Glas u. s. w. bei einer höheren Temperatur eben so wie Platinschwamm die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff bestimmen.

Berzelius hat die Existenz der elektromotorischen Kraft durch einen Versuch nachzuweisen gesucht, der vielmehr der elektrochemischen Ansicht günstig als derselben entgegen ist. Es wurde eine Säule aus einer gewissen Anzahl von Plattenpaaren construirt, deren jedes aus einer Zinkscheibe, einer Kupferscheibe und zwei Lösungen bestand, von denen diejenige, in welche das Zink tauchte, das Metall nicht angriff, während die andere stark auf das Kupfer wirkte. Diese Anwendung wurde gewählt um zu beweisen, dass, wenn die Oxydation die Ursache der Elektricitätsentwickelung wäre, das Kupfer das positive, das Zink das negative Element darstellen müsste, in welchem Falle die Pole umgekehrt wären. Um diese Bedingung zu erfüllen, befestigt man an die Kupferscheibe einen langen gekrümmten Ansatz, dessen anderes Ende an den Rand der Zinkscheibe, von gleicher Grösse wie die Kupferscheibe, gelöthet wird. Die beiden Platten werden horizontal in zwei gleich hohe neben einander stehende Glasgefässe eingetaucht. Die Paare sind so angeordnet, dass die Zinkscheibe jedes metallischen Paares den untern Theil eines Gefässes einnimmt und die Kupferscheibe den oberen Theil des anstossenden Gefässes. Eine Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd, die mit Zinkfeile gekocht worden ist, um sie so neutral als möglich zu machen, ist auf den Boden jenes Gefässes gegossen, bis sich das Niveau in der Mitte des Raumes zwischen den Zink- und Kupferscheiben be-

findet. Auf diese Auflösung giesst man vorsichtig so viel käufliche Salpetersäure mittelst eines Trichters, damit sich die Flüssigkeiten nicht mischen können, bis die Kupferscheiben bedeckt sind. Die beiden Flüssigkeiten bilden getrennte Schichten so lange die Kette offen ist, das Kupfer wird stark von der Salpetersänre angegriffen und es findet eine reichliche Entwickelung von salpetrigen Dämpfen statt. So wie man aber die Verbindung der beiden Extremitäten der Säule herstellt, wird das Kupfer nicht mehr von der Säure angegriffen, es setzt sich um die Zinkplatten eine Wolke von Kupferoxyd ab, das zuerst gebildete Kupferoxyd wird zersetzt, und es setzt sich metallisches Kupfer auf der Platte von demselben Metalle ab. Der elektrische Strom ist kräftig und geht vom Zink zum Kupfer durch die Lösungen. Unterbricht man den Kreis, so treten die ersteren Erscheinungen wieder ein, das Kupfer wird von der Säure angegriffen.

Berzelius hat hieraus geschlossen, dass die chemische Verbindung des Sauerstoffs mit dem Kupfer nicht die Ursache der elektrischen Erscheinung sein könne, weil die Wirkung sogleich aufhört, wenn der Kreis geschlossen wird, und dass man deshalb die erzeugte Wirkung der Berührung des Zinks mit dem Kupfer zuschreiben müsse.

Dieser Versuch spricht aber im Gegentheil für die elektrochemische Theorie. Ersetzt man nämlich die Kupfer- und Zinkscheiben durch Platin- oder Goldscheiben, die nicht von den beiden Flüssigkeiten angegriffen werden und keine elektromotorische Kraft zeigen, so hat man einen Strom in der nämlichen Richtung, welcher von der Reaktion der Salpetersäure auf das schwefelsaure Zinkoxyd herrührt; die Säure giebt positive, die Zinklösung negative Elektricität. Berzelius hat diese Reaktion vernachlässigt, deren elektrische Wirkungen vorherrschend sind. Nimmt man Zink- und Kupferplatten, so hat man zwei Ströme in entgegengesetzter Richtung von denen der eine seinen Ursprung in der Reaktion der beiden Flüssigkeiten auf einander, der andere in der Einwirkung der Salpetersäure auf das Kupfer hat, die resultirende Wirkung ist gleich der Differenz der beiden Ströme.

Nun habe ich früher bewiesen, dass, wenn Kupfer heftig von Salpetersäure angegriffen wird (einer Flüssigkeit, die wegen

ihrer leichten Zersetzbarkeit ein sehr guter Leiter ist), der grösste Theil der beiden entwickelten Elektricitäten, sich bei der Berührung des Metalles und der Säure wieder vereinigt, woraus folgt, dass der von der Reaktion der beiden Flüssigkeiten auf einander herrührende Strom den andern überwindet; das Kupfer, indem es negativ wird, hört dann auf, von der Salpetersäure angegriffen zu werden. Die Erscheinungen lassen sich also ohne Schwierigkeit durch die elektrochemische Theorie erklären. Bei Begründung einer elektrochemischen Theorie muss man zunächst die mannigfaltigen elektrischen Wirkungen untersuchen, welche durch die chemischen und die Molekularwirkungen hervorgebracht werden. Im Allgemeinen vernachlässigte man hierbei die Wirkungen, welche durch die Reaktion der Flüssigkeiten auf einander und die Wiedervereinigung zu natürlicher Elektricität bei der Berührung entstehen, wo die wirksame Flüssigkeit ein besserer Leiter ist, als die andern flüssigen Theile der Kette. Hierin liegt die Ursache der meisten Irrthümer, in welche die Experimentatoren verfallen sind.

Ich nehme jetzt die elektrische Polarität der Atome wieder auf, welche sich an diese Frage knüpft.

Berzelius hat in der zweiten Auflage seines Lehrbuches von neuem die alte Polarität der Atome vertheidigt. Diese Polarität, welche er als der Materie eigenthümlich und unter den gewöhnlichen Umständen wenig wahrnehmbar betrachtet, wird nach ihm in dem indifferenten Körper wahrnehmbar gemacht durch Reibung, Wärme, Induktion. Hieraus folgert er, dass, da sie sich in den Massen zeigt, sie auch in den kleinsten Theilchen existiren müsse.

Bei der Berührung wird die Polarität der einfachen oder zusammengesetzten Atome vermehrt, entweder weil sie einander entgegengesetzte Elektricität annehmen oder weil die entgegengesetzten Elektricitäten sich neutralisiren. Diese Hypothese beruht auf keiner Thatsache, da einerseits die Berührung nur dann Elektricität erzeugt, wenn eine Molekularwirkung stattfindet, und andererseits die elektrische Polarität, welche sich beim Reiben zweier Körper entwickelt, durchaus nicht mit derjenigen identificirt werden kann, welche in den einfachen Atomen angenommen wird. Auch noch andere Schwierigkeiten stellen sich der Annahme der elektrischen Polarität entgegen. Berzelius

nimmt z. B. an, dass die Atome eine sphärische Gestalt haben. Aber wenn dies der Fall ist, wo sollen die Pole ihre Stelle haben? Er hat diese Schwierigkeit vorausgesehen aber sie nicht zu heben versucht. Was die Zunahme der Kraft anlangt, welche die Polarität der Atome durch die Wärme erfahren soll, und ihre Identität mit der des Turmalins, so habe ich schon gezeigt, dass diese Vergleichung unzulässig ist. Die folgenden Versuche, welche Berzelius angestellt hat, um zu beweisen, dass die Atome zwei ungleichnamige Pole von ungleicher Intensität besitzen, führen zu einem ganz entgegengesetztem Schlusse. Lässt man den Dampf von angezündetem Kalium, der aus Kali, einem stark elektropositiven Oxyde besteht, zwischen zwei kleine mit entgegengesetzter Elektricität geladene Kugeln treten, so wird der Dampf, nach Berzelius, statt hindurchzugehen, von der mit negativer Elektricität geladenen Kugel angezogen und von der andern abgestossen. Ist der verbrennende Körper Phosphor, so wird der Phosphorsäuredampf im Gegentheile von der positiv geladenen Kugel angezogen. Hieraus wird geschlossen, dass die kleinsten Theilchen des Kalis und der Phosphorsäure, die ersten einen Ueberschuss an positiver, die zweiten einen Ueberschuss an negativer Elektricität enthalten, und folglich die Atome eine vorwaltende Elektricität besitzen. Allein bei der Beurtheilung dieser Thatsache sind Fehlerquellen übersehen worden. Um dies zu beweisen, will ich die elektrische Wirkung angeben, welche entsteht, wenn Dämpfe im Allgemeinen der Wirkung eines elektrisirten Körpers ausgesetzt werden.

Wenn man in geringer Entfernung von einem stark positiv oder negativ geladenen Leiter, Rauch entwickelt durch Verbrennen von Phosphor, Schwefel, Harz, Kalium in einem gläsernen oder nicht oxydablen metallenen Gefässe, so findet stets Anziehung durch den Leiter statt, um so mehr, je stärker er elektrisirt ist. Der Rauch wirkt also einfach als Leiter, und keineswegs wie ein Körper, der überschüssige Elektricität besitzt. Befindet er sich aber sehr nahe am Leiter, so wird er abgestossen, wenn er von diesem mehr Elektricität erhält, als daraus ausströmen kann. Ist überdiess der Rauch dem einen Leiter näher, als dem anderen und wird er von dem einen angezogen, so scheint er von dem andern abgestossen zu werden. Man kann auch auf folgende Weise die nicht elektrische Beschaffenheit des

Rauches beweisen. Man bringt über den Rauch eine trockne und folglich gut isolirende Glasröhre; der Rauch verdichtet sich darin. Wäre er elektrisch, so würde es die Röhre gleichfalls sein; diess ist aber nicht der Fall, wie man nachweisen kann, indem man sie der elektrisirten Scheibe des Coulomb'schen Elektroskops nähert. Die von Berzelius angeführten Thatsachen sind also nicht richtig.

Hierdurch glaube ich, die Beweise, welche für die elektrische Polarität der Atome angeführt worden sind, vollständig beseitigt zu haben.

Was die aus der Annahme derselben gezogenen Folgerungen betrifft, so will ich nur bemerken, dass Berzelius auch dem Lichte und der Wärme einen elektrischen Ursprung zuschreibt, indem er sie ansieht als das Resultat des Durchganges eines elektrischen Stromes durch Leiter, welche ihm Widerstand entgegensetzen. Wenn aber wirklich die Wärme aus der Vereinigung der beiden von der Polarität herrührenden Elektricitäten entstände, so würde letztere im Augenblicke der Vereinigung aufhören, und wie sollten da die Atome in Berührung bleiben? Es ist unmöglich, diesen Einwurf zu beseitigen, wenn man die Affinität von elektrischen Kräften herleiten und keinen permanenten elektrischen Zustand der Atome mit elektrischen Atmosphären annehmen will.

Mehrere Physiker haben neuerlich, wie Berzelius, versucht die Volta'sche Theorie wieder aufleben zu lassen; sie haben aber bei der Untersuchung der elektrischen Contaktwirkungen die zahlreichen Ursachen ausser Acht gelassen, welche bei deren Erzeugung thätig sind, Ursachen theils chemischer, theils calorimotorischer, theils mechanischer Art. Deshalb sind die gezogenen Folgerungen nicht annehmbar.

Will man die elektrischen Wirkungen, welche in der Berührung der festen und flüssigen Körper entstehen, genau untersuchen, so muss man in Betracht ziehen:

1) Das Leitungsvermögen der Flüssigkeiten für die Elektricität.

2) Die thermoelektrischen Wirkungen, welche durch das Erhitzen der in die Flüssigkeiten, welche auf sie wirken, eingetauchten Metallplatten hervorgebracht werden.

3) Die elektrischen Wirkungen, welche von der Reaktion der Flüssigkeiten auf die der Oberfläche der Platte anhaftenden fremden Substanzen erzeugt werden.

4) Die elektrischen Wirkungen, welche durch die Reaktion der Lösungen auf einander entstehen, und die der gebildeten Lösung auf die umgebende Flüssigkeit.

Wenn z. B. eine Kupferplatte in Salpetersäure eingetaucht wird, so nimmt das Metall, im Augenblicke wo die chemische Wirkung beginnt, negative Elektricität an, die Säure die entgegengesetzte. Das salpetersaure Kupferoxyd wirkt in dem Masse, als es sich bildet, auf die umgebende Salpetersäure, es entsteht daraus eine elektrische Wirkung; schliesst man die Kette mit einem Platindrahte, so hat man zwei Ströme in gleicher Richtung, da die Säure positive Elektricität in der Berührung mit der Lösung des salpetersauren Kupferoxydes in dem Masse, als es sich bildete, annimmt, und dieselbe Säure die gleiche Elektricität in der Reaktion auf das Metall annimmt.

Vernachlässigt man bei Erklärung der Erscheinungen einige der angegebenen Wirkungen, so läuft man Gefahr, ihren wahren Ursprung zu verkennen.

So hat Matteucci (*Ann. de chim. et de phys. 3 ser. t. XVI, p. 257*) indem er sich auf folgende Versuche stützte, zu beweisen gesucht, dass man die in den chemischen Wirkungen hervortretenden elektrischen Erscheinungen noch nicht unter dem richtigen Gesichtspunkte betrachtet habe.

Erster Versuch. Ein poröses Thongefäss mit Kalilösung angefüllt, sei in eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd eingetaucht. In dem ersten befand sich eine amalgamirte Zinkplatte, in der zweiten eine Platinplatte, welche also eine constante Kette bildeten. Die beiden Platten wurden durch Dräthe mit einem Galvanometer in Verbindung gesetzt, die Nadel wich um eine gewisse Anzahl von Graden ab. Liess man nun einen Strom von Chlor, Brom oder Jod in die Kalilösung treten, in welcher sich das amalgamirte Zink befand, damit dieses stärker angegriffen werde, so erhielt man keine Spur von reducirtem Kupfer am Platin, oder wenn sich welches absetzte, war die Menge durchaus nicht der vom Chlor etc. aufgelösten Metallmenge äquivalent. Matteucci hat hieraus geschlossen, dass bei der Einwirkung des Chlors etc. auf das Zink sich keine Elek-

tricität entwickele. Ich muss aber darauf aufmerksam machen, dass das Chlor, Brom oder Jod sich vielmehr mit dem Kali als mit dem Zink verbinden musste. Das Zink konnte also im zweiten Falle nicht stärker als im ersten angegriffen werden, nur das Leitungsvermögen der Flüssigkeit musste eine Modification erleiden und es war kein Grund vorhanden, dass die elektrischen Wirkungen sich merklich hätten verändern sollen. Bei Anwendung der Lösung eines Neutralsalzes statt des alkalischen fand Matteucci, dass die Erscheinungen dieselben waren. Um die Erklärung davon zu geben, ist es nöthig, die Erscheinungen genauer zu prüfen; es ergiebt sich dann, warum die Reaktion eines einfachen Körpers auf das Zink in diesem Falle keine wahrnehmbare Elektricitätsentwickelung giebt.

Zweiter Versuch. Man nehme ein Plattenpaar aus Zink und amalgamirtem Kupfer, dessen Kupferplatte in eine mit schwefelsaurer Kupferlösung gefüllte Schale, und dessen Zinkplatte in eine Lösung von salpetersaurem Kali taucht, während die beiden Schalen durch eine mit Salpeterlösung gefüllte Röhre mit einander, die beiden Platten aber mit dem Multiplicator in Verbindung gesetzt sind. Es entstehen sogleich zwei Ströme. Der eine ist abhängig von der Wirkung der beiden Flüssigkeiten auf einander, die man wahrnehmbar macht, indem man zwei Platinplatten anwendet, er geht vom salpetersauren zum schwefelsauren Salze. Der andere entsteht durch die Oxydation des Zinks und geht vom Metall zur Flüssigkeit, in welche es eintaucht, also in gleicher Richtung wie der erste.

Die Menge des reducirten Kupfers kann der des verbrauchten Zinks nur äquivalent sein, wenn die bei der Oxydation des Zinks entwickelte Elektricität ganz in strömende Elektricität sich verwandelt. Dies kann aber nur stattfinden, wenn das Zink nicht angegriffen wird, ausser bei geschlossener Kette. Es wird dann nur auf Kosten des Sauerstoffes und der durch die Zersetzung des schwefelsauren Kupferoxydes entstehenden Schwefelsäure angegriffen. Wenn aber das Zink auch in der offenen Kette angegriffen wird, so bildet ein Theil der entwickelten Elektricitäten wieder neutrales Fluidum in der Lösung des salpetersauren Salzes an den Punkten der Flüssigkeit, wo die Entwickelung statt hat, und dann kann die Zersetzung nicht in bestimmtem Verhältnisse statt haben. Wenn man z. B. ein

Plattenpaar, aus einer amalgamirten Zinkplatte und einer Kupferplatte bestehend, in Wasser, das mit Schwefelsäure schwach angesäuert ist, eintaucht, so entwickelt sich nur auf der Kupferplatte Wasserstoffgas; vermehrt man aber die Menge der Säure, so findet die Gasentwickelung nicht mehr bloss auf dieser Platte, sondern auch auf der Fläche des amalgamirten Zinks statt, und die Menge des verzehrten Zinks und die des auf der Kupferplatte entwickelten Wasserstoffgases stehen dann nicht mehr im atomistischen Verhältnisse zu einander. Es wird nicht alle entwickelte Elektricität in strömende verwandelt, weil Wiederbildung von natürlichem Fluidum um die Zinkplatte stattfindet. Es findet eine Wirkung dieser Art statt, wenn man Chlor allein auf Zink wirken lässt.

Lässt man Chlor auf Zink im zweiten Versuche einwirken, so entsteht eine Wirkung, von welcher der folgende Versuch die Erklärung giebt.

Dritter Versuch. Statt wie vorher zu verfahren, wendet man ein durch eine Membran in zwei Abtheilungen getrenntes Gefäss an und füllt beide mit destillirtem Wasser. In die eine taucht man eine Kupferplatte in die andere eine Platinplatte welche beide mit einem Galvanometer in Verbindung gesetzt sind. Die Magnetnadel wird um eine gewisse Anzahl von Graden durch den Strom abgelenkt, welcher vom Kupfer zum Platin geht, in Folge der schwachen Reaktion des Wassers auf das Kupfer. Lässt man Chlor auf die Kupferplatte wirken, so kommt die Nadel auf 0 zurück und wird bisweilen darüber abgelenkt; das Kupfer wird dann stark angegriffen.

Man entfernt die Flüssigkeiten und ersetzt sie durch Wasser, taucht die Platten wieder ein, nachdem man sie mit destillirtem Wasser abgewaschen hat und lässt diesmal Chlor auf die Platinplatte wirken. Die Nadel wird dann in entgegengesetzter Richtung abgelenkt, vermöge einer elektrodynamischen Wirkung, die fünfmal so stark ist. Mit einem Plattenpaare von Eisen oder Zinn und Platin sind die Wirkungen dieselben. Die Gegenwart des Chlors in dem Wasser, worin sich das Platin befindet, erzeugt demnach einen energischen Strom in entgegengesetzter Richtung; dasselbe findet beim Brom und Jod statt. Unterzieht man nur die chemische Wirkung des Wassers oder des Chlorwassers

auf das Kupfer der Rechnung, so kömmt man mit Matteucci zu folgenden Schlüssen:

1) Die chemische Wirkung bei der Verbindung der Metalle mit den Metalloïden entwickelt keine Elektricität.

2) Es findet keine Elektricitätsentwickelung statt, ausser wenn die chemische Wirkung zwischen einem Metalle und einem der Elemente einer Verbindung im flüssigen Zustande stattfindet, welche durch diese Wirkung zersetzt wird.

Wenn man aber die Erscheinung genauer zergliedert und statt der Platten von Kupfer und Platin zwei Platinplatten nimmt, so ergeben sich diese Folgerungen als unhaltbar.

Vierter Versuch. A und B seien zwei Porcellanschalen mit einer Auflösung von salpetersaurem Kali gefällt, welche durch eine mit der gleichen Lösung gefüllte Glasröhre in Verbindung stehen. In A tauche eine amalgamirte Zinkplatte, in B eine Platinplatte, beide in Verbindung mit einem Multiplicator. Man beobachtet folgende Erscheinung:

Ablenkung der Nadel 35 Grad durch den Strom, welcher vom Zink zum Platin durch die Lösung geht.

Der Zusatz einer jodhaltigen Salpeterlösung zu A giebt gleichfalls eine Ablenkung von 35 Graden. Giesst man dagegen eine jodhaltige Lösung in B, so ist die Ablenkung 50 Grad. Bringt man die jodhaltige Lösung in A und in B, so ist die Ablenkung 60 Grad.

Werden zwei Platinplatten angewandt, so hat man zwei Ströme in entgegengesetzter Richtung, je nachdem die jodhaltige Lösung in A oder in B gebracht wird. Hieraus ergiebt sich, dass der Contakt des Wassers mit dem jodhaltigen Wasser einen Strom erzeugt, der von diesem zu jenem geht.

Hieraus folgt, dass in dem Versuche von Matteucci zwei Ströme entstehen, die man bei Erklärung der Erscheinung berücksichtigen muss. Der eine rührt her von der Reaktion der beiden Flüssigkeiten aufeinander, der andere von der des Kupfers auf die Flüssigkeit.

Fünfter Versuch. Durch diesen Versuch will ich, Matteucci entgegen, beweisen, dass der Strom an Stärke zunimmt, wenn ein Plattenpaar von amalgamirtem Zink und Kupfer in eine chlor- oder jodhaltige Kalilösung taucht, während alles übrige gleich ist.

Zwei Paare A B, A' B' seien wie in vorigem Versuche angeordnet und so verbunden, dass das Kupfer C des einen mit dem Kupfer C' des andern communicirt und die beiden Zinkplatten Z Z' mit den Enden des Multiplicators. Die Schalen A B, A' B', so wie die Comunicationsröhren, sind mit Salpeterlösung gefällt. Da die beiden Ströme gleich sind und entgegengesetzte Richtung haben, so heben sie sich auf, und die Nadel wird nicht abgelenkt.

Ich goss nun chlorhaltige Salpeterlösung zu A' und B', der Strom dieses Paares überwog nun den anderen, es ergiebt sich also, dass die Reaktion der chlorhaltigen Lösung auf das amalgamirte Zink die Intensität des Stromes vermehrte. Die Ablenkung der Nadel, wenn eins der Paare allein wirkte, war 75°, wenn beide zusammen wirkten 0; die Ablenkung beim Hinzugiessen einer kleinen Menge chlorhaltiger Lösung zu A' und B' 81 Grad.

Man sieht hieraus, dass das Zink-Kupferpaar mit der chlorhaltigen Lösung, bei gleichem Leitungsvermögen einen viel energischeren Strom als mit der einfachen Lösung giebt, dass also die chlorhaltige Lösung, indem sie das Kupfer stärker angreift, als die einfache, einen energischeren Strom giebt.

Die von Matteucci beobachteten Thatsachen sind also aus der elektrochemischen Theorie leicht zu erklären. Im dritten Versuche, wo Kupfer und Platin in destillirtes Wasser tauchen, hat man nur einen schwachen Strom, welcher von der Oxydation des Kupfers herrührt und von diesem Metall zum Wasser geht. Lässt man Chlor hinzutreten, so wird das Kupfer stärker angegriffen, es bildet sich aber zugleich ein Strom in entgegengesetzter Richtung, von der Reaktion der chlorhaltigen Lösung auf die nicht chlorhaltige herrührend, die Magnetnadel muss also wohl zurückkehren, und zwar bisweilen noch über 0. Bringt man dagegen die chlorhaltige Lösung mit der Platinplatte in Berührung, so addiren sich die Wirkungen der beiden in gleicher Richtung gehenden Ströme und die Ablenkung wird beträchtlicher.

Man kann also die Schlussfolgen Matteucci's nicht zulassen, dass nämlich nur dann Elektricitätsentwickelung bei einer chemischen Wirkung stattfinde, wo dieselbe zwischen einem Metalle und einem der Elemente der Flüssigkeit erfolgt, in welche das Metall taucht. Wie sollte man dann auch die beträchtliche

Elektricitätsentwickelung erklären, welche bei der Reaktion einer sauren auf eine alkalische Flüssigkeit eintritt? Hier findet nur eine einfache Vereinigung statt.

Die folgenden Erörterungen werden die auseinandergesetzten Principien noch mehr befestigen.

Die elektrischen Wirkungen bei der Verbrennung sind analog denen bei chemischer Wirkung überhaupt.

Die Resultate, welche Matteucci bei Untersuchung der Verbrennung des Wasserstoffes und Kohlenstoffes, bei der Oxydation mehrerer Metalle, endlich bei der Zersetzung von Oxyden durch die Hitze erhalten hat, führten ihn gleichfalls zu der Annahme, dass bei der Verbindung einfacher Körper mit einander sich niemals Elektricität entwickele. Dieser Schluss ist so wenig annehmbar als in den früher angeführten Fällen.

Schon Davy hat gefunden, dass keine Elektricität bei der Verbrennung der Kohle, des Eisens u. s. w., so wie bei der Zersetzung der Oxyde von Gold und Silber durch die Hitze entwickelt wird. Diess ist richtig, wenn man so verfährt, wie er gethan hat, und so oft eins der Elemente, welches in die Verbindung eingeht oder daraus austritt, kein Leiter der Elektricität ist, wie trocknes Sauerstoffgas oder Wasserstoffgas. Ein Wasserstoffstrom, der aus einer Glasröhre austritt und entzündet wird, ertheilt einer Platinspirale negative Elektricität, wenn man sie in die Mitte der Flamme bringt, wo sie noch nicht in Berührung mit Luft sich befindet, positiv aber wenn die Spirale die Flamme bloss umgiebt. Diese Wirkungen sind bis jetzt der Verbrennung des Wasserstoffgases zugeschrieben worden. Dieses Gas, wenn es sich mit Sauerstoff verbindet, bildet Wasserdampf, welcher die durch den Sauerstoff entwickelte positive Elektricität mit sich fortführt, während der Wasserstoff vermittelst der ersten Portion gebildeten Wassers, die durch die Verbindung entstehende negative Elektricität liefert.

Matteucci sieht in dieser Erscheinung nur ähnliche Wirkungen wie die, welche man an der Grove'schen Gassäule wahrnimmt, in welcher jedes Element vermöge der Reaktion des Wassers auf das der Platinplatte anhängende Sauerstoff- und Wasserstoffgas wirkt. Im ersten Falle sind die beiden Gase durch Dampf getrennt, im zweiten durch Wasser im flüssigen Zustande. Diese Erklärung ist annehmbar, aber man kann die

Thatsachen vollkommen erklären, wenn man sich auf die allgemeinen Gesetze stützt, welchen die in den chemischen Wirkungen entstehenden elektrischen Phänomene folgen, und zwar mit um so mehr Grund, als die schlecht leitenden Körper, wie ich später zeigen werde, Leiter werden, wenn sie im Zustande feiner Zertheilung mit Wasser zusammenkommen.

Matteucci hat gefunden, dass, wenn man Spiralen von Eisen, Kupfer Messing oder jedem andern Metalle als Platin verwendete, gar keine Elektricität oder nur Spuren von negativer Elektricität erhalten werden, wenn man hinreichend erhitzt. Will man auffallende Wirkungen haben, so muss man neben die Spirale in 2—3 Centimeter Entfernung eine andere metallische Spirale anbringen, die mit dem Boden in Verbindung steht. Hier ist die Wirkung complex, weil zwei chemische Wirkungen stattfinden, Verbrennung des Wasserstoffes und Oxydation des Metalles. Bei der Verbrennung ist der Sauerstoff positiv, der Wasserstoff negativ, bei der Oxydation das Metall negativ, der Sauerstoff gleichfalls positiv. Befindet sich nun die Spirale in der äusseren Flamme, so könnte sie indifferent sein, wenn man nicht mit einer anderen Spirale, die sich in einiger Entfernung von der Flamme befindet, dem Sauerstoffe oder der Luft den Ueberschuss der positiven Elektricität entzieht, welche unaufhörlich die negative durch die Oxydation entstehende Elektricität zu neutralisiren strebt.

Bei der Verbrennung der Kohle verfährt man gewöhnlich folgendermassen:

Man nimmt einen ziemlich grossen Kohlecylinder, den man vertikal in einiger Entfernung unter die untere Condensatorplatte stellt.

Nachdem man die Kohle mit dem Boden in Verbindung gesetzt hat, zündet man sie am unteren Theile an. Eine Säule von Kohlensäuregas erhebt sich und führt der unteren Platte einen Ueberschuss positiver Elektricität zu. Will man die negative Elektricität der Kohle sammeln, so setzt man sie mit ihrer Basis auf die obere Platte und unterhält das Brennen mittelst eines leichten Luftstromes um die mit positiver Elektricität geladene Kohlensäure leichter zu entfernen. Diess ist die von Pouillet angegebene Methode.

Matteucci, welcher diesen Versuch wiederholt und abgeändert hat, fand keine Spur von Elektricität als er, wie Davy gethan hat, den kleinen Kohlencylinder an einen Platindraht befestigte, der mit einer der Condensatorplatten in Verbindung stand, und dann die angezündete Kohle in eine mit Sauerstoff gefüllte Flasche tauchte. Dieses negative Resultat liess sich voraussehen. Wenn der Sauerstoff als schlechter Leiter, sich mit irgend einem Körper bei Abwesenheit von Wasser verbindet, so ist es unmöglich die Elektricität mittelst eines Condensators zu sammeln; selbst wenn sich welche entwickelte, so findet, da die Kohlensäure mit der Kohle in Berührung bleibt, unmittelbare Wiedererzeugung der beiden entwickelten Elektricitäten statt. Um diess zu vermeiden wird bei Pouillet's Versuch die Kohle angeblasen. Matteucci erklärt Pouillets Versuch folgendermassen. In der gewöhnlichen Kohle ist immer Wasserstoff enthalten, der mit der Kohle verbrennt; es entsteht Wasser und Kohlensäure, die Kohle, indem sie verbrennt, zersetzt dieses Wasser. Hier würde sich die Kohle in dem Falle des eisernen Tiegels oder des Kaliums befinden, worauf man Wasser bringt. Diese Erklärung wird seiner Ansicht nach gerechtfertigt, durch den Ueberschuss der Elektricität beim Verbrennen der Kohle in reinem Sauerstoffgase, hierüber ist aber schon oben das Nöthige angeführt.

Seit langer Zeit weiss man, dass niemals elektrische Wirkungen bei Berührung von zwei Körpern stattfinden, die chemisch auf einander wirken, wenn diese Körper oder auch nur einer von beiden schlechte Leiter sind, ausser wenn diese Körper dampfförmig oder mit flüssigem oder dampfförmigem Wasser in Berührung stehen. Andererseits hat die Erfahrung bewiesen, dass die kleinsten Theilchen aller Körper Leitungsvermögen besitzen, da bei den elektrochemischen Zersetzungen die Gase von Schwefel, Kohlenstoff, Jod u. s. w., obwohl schlecht leitende Körper, sich theils an den Polen der Säule ablagern, was nicht geschehen könnte, wenn nicht die Theilchen bei Gegenwart von Wasser leitend wären. Ueberhaupt hat der Molekularzustand auf das Leitungsvermögen den grössten Einfluss. Einige Körper die im festen Zustande die Elektricität gar nicht leiten, werden zu Leitern im flüssigen Zustande, z. B. Wasser, Schwefelsilber etc. Die leitenden Substanzen verlieren im Allgemeinen allmählich ihr

Leitungsvermögen bei Erhöhung der Temperatur, und im dampfförmigen Zustande lassen sie nur intensive Ströme durch sich hindurchgehen.

Es ist jedoch möglich, die Wirkungen bei der Berührung der Flüssigkeiten mit schlechten Leitern wahrzunehmen, wenn man letztere sehr fein zertheilt anwendet, und man sich erinnert, dass ein schlecht leitendes Gas, wie Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, wenn es einer Gold- oder Platinplatte anhaftet, die mit dem Galvanometer in Verbindung steht, elektrische Verbindungen giebt, sobald man die Platte in destillirtes Wasser taucht und den Kreis mittelst einer ähnlichen, am andern Ende des Drahtes befestigsten aber zur Verjagung des Gases vorher bis zum Rothglühen erhitzten Platte schliesst. Beim Sauerstoff geht der Strom vom Wasser zum Gas, beim Wasserstoff in umumgekehrter Richtung. Wenn man anstatt der Gase ausserordentlich zarten Staub von nicht leitenden Substanzen sich auf die Platten ablagern lässt, so erhält man analoge Wirkungen. Hierbei ist aber nöthig, sich gegen die Complication der Erscheinung durch Gasarten zu schützen die an dem Staube haften. Diess geschieht dadurch dass man den Staub beständig unter Wasser oder den anzuwendenden Flüssigkeiten hält, nachdem man sie bis zum Sieden erhitzt hat.

Folgendes sind die erhaltenen Resultate.

Wenn zwei Platinplatten, die ganz reine Oberflächen haben und mit dem Multiplicator in Verbindung stehen, gleichzeitig in destillirtes Wasser getaucht werden, so findet keine Ablenkung statt, nimmt man aber die eine heraus, glüht sie stark in der Alkoholflamme und taucht sie nach dem Erkalten wieder ein, so entsteht ein schwacher elektrischer Strom, welcher die Nadel bei der ersten Einwirkung um 5—15° ablenkt; die neu eingetauchte Platte nimmt dabei positive Elektricität an.

Zwei Ursachen können zur Erklärung dieses Stromes dienen: 1) die Capillarwirkung bei der Berührung fester mit flüssigen Körpern; 2) die Reaktion der Luftschicht, welche sich beim Erkalten auf die Platte festsetzt, auf das Wasser. Da beide Wirkungen gleichzeitig sind, so ist es schwer sie zu trennen, wenn sie nur momentane sind, wenn der Strom aber andauert, so ist man sicher, dass er nur von der Reaktion des Wassers auf die Luftschicht herrühren kann. Man ist dann in

den Stand gesetzt, sie bei den Versuchen in Rechnung zu ziehen, ihre Wirkungen zu messen und sie von denen abzuziehen, welche der später auf den Platten sich absetzende Staub veranlasst.

Erster Versuch. Zwei Platinplatten welche mit einem sehr empfindlichen Multiplicator in Verbindung standen, gaben beim Eintauchen in Wasser keinen Strom. Die eine wurde herausgenommen und zwischen zwei Stücken Schwefel gerieben, ohne sie mit den Händen zu berühren. Beim Wiedereintauchen wurde die Nadel um 5—10° abgelenkt. Die geriebene Platte nahm negative Elektricität an, der Strom hatte also die entgegengesetzte Richtung von dem, welcher sich bei einem Ueberzuge mit Luft gezeigt haben würde. Reibt man die Platte, nachdem man sie in destillirtem Wasser gewaschen hat, zwischen zwei ebenfalls gewaschenen Krystallen von isländischem Kalkspath, so erhält man beim Wiedereintauchen einen Strom, welcher zeigt, dass der kohlensaure Kalk mit dem Wasser negativ wird; Kieselerde ist im Verhältniss zu Wasser negativ.

Besser wendet man statt des Wassers eine gesättigte Salpeterlösung an, in welcher die beiden Platten beständig eingetaucht bleiben, um das Anlagern von Gasen zu verhindern. Will man den Staub auf dieselbe bringen, so nimmt man sie aus der Lösung, bringt sie in einen mit derselben Lösung gestellten Achatmörser, schüttet das Pulver darauf und drückt es mit dem Pistill möglichst fest auf.

Auf diese Weise wurden folgende Resultate erhalten:

Die Lösung wird positiv mit folgenden Substanzen.	Die Lösung wird negativ mit:
Mennige	Bleisuperoxyd (sehr stark)
Kupferoxydul	Eisenoxyd (sehr stark)
Zinnoxydul	Silberoxyd
Zinkoxyd	Zinnoxyd
Kieselerde	Kupferoxyd.
Rothes Schwefelquecksilber	
Schwefelsilber	
Thonerde.	

Man sieht, dass im Allgemeinen die höheren Oxyde positive Elektricität mit dem Wasser der Lösung annehmen.

Es ist möglich, dass eine Aufnahme von Wasser, eine Hydratbildung, wenn auch nur in sehr geringem Masse eintretend die Ursache der Erscheinung ist. Da nun Blei- und Eisenoxyd,

um sich mit Wasser zu verbinden, Sauerstoff verlieren müssen, so würden sie positive Elektricität entwickeln, da die elektrische Wirkung bei der Zersetzung der entgegengesetzt ist, welche bei der Verbindung eintritt. Vielleicht ist auch beim Quarzpulver eine beginnende Hydratation anzunehmen. Es ist, wenn man Alles zusammenfasst, kein Grund vorhanden, die Gesetze der von mir entwickelten elektrochemischen Theorie zu modificiren.

Kein direkter Versuch nöthigt zu der Annahme, dass die Atome einen elektrischen Zustand vor der chemischen Wirkung besässen, und noch weniger, dass dieser elektrische Zustand in einer Polarität bestände. Wenn man nicht Hypothese auf Hypothese häufen will, um die Identität der elektrischen Kräfte und der Verwandschaft zu beweisen, wenn man sich an die Erfahrung hält, so kann man nur sagen, dass im Augenblicke wo die Affinitäten ihre Wirkung äussern, eine Entwickelung von Elektricität stattfindet, welche zu beweisen scheint, dass die einfachen oder zusammengesetzten Atome im Momente des Eingehens in Verbindungen zwei verschiedene elektrische Zustände anzunehmen scheinen, welche so lange dauern, als die Verbindung dauert und wieder aufhören, wenn die Verbindung aufhört.

XXVI.

Vergleichende Untersuchung des goldführenden Sandes von Californien, Neu-Granada und dem Ural.

Von

Dufrénoy.

(C. R. XXIX, 193.)

Ich habe 5 verschiedene Proben des goldführenden Sandes aus Californien, durch den fanzösischen Consul zu Monte-Rey gesendet, untersucht; sie bestehen:

1) aus zwei Proben goldhaltiger Erde, von der Oberfläche gesammelt, an zwei verschiedenen Stellen des Thales des Sacramento.

2) aus goldhaltigen Sande, der aus einer ziemlich vorgeschrittenen Wäsche jener Erde genommen ist, und in welchem man bereits deutliche Goldblättchen entdecken kann;

3) aus Quarzgeschieben und Fragmenten von Felsen, welche in der Alluvion des Thales gesammelt sind;

4) aus zwei kleinen Goldstufen;

5) aus kleinen Goldplättchen, von drei verschiedenen Stellen des Sacramento; nämlich von dem amerikanischen Fluss, nahe bei seinem Zusammenflusse mit dem Sacramento, von demselben Fluss, 48 Kilometer von seiner Mündung, endlich vom Federfluss, 60—72 Kilometer östlich von dem ersten Fluss. Diese drei Punkte lehren fast den fünften Theil des Thals des Sacramento kennen, welcher in der Sierra Nevada entspringt, und bei dem Hafen San-Francisco in den Ocean fällt. Sein Lauf ist fast west-östlich; seine Länge 336—360 Kilometer.

Die Goldblättchen von Californien sind viel grösser, als die, welche aus den Wäschen von Brasilien und dem Ural stammen; sie unterscheiden sich ebenso von diesen durch ihre röthliche Farbe, durch die man sie auf den ersten Anblick erkennen kann. Ihre Zusammensetzung ist nach einer Analyse von H. Rivot*)

Gold	90,80
Silber	8,80
Eisen	0,38
	99,88**).

*) *Annales des Mines T. XIV, 105.*

**) Mit dieser Analyse stimmen die übrigen bis jetzt angestellten des californischen Goldes sehr gut überein; die von H. Henry ist bereits hier mitgetheilt, (Journ. XLVI, 405). Hofmann in London hatte Gelegenheit, daselbst mehrere Proben californischen Goldes zu sehen; die meisten bestanden aus nadelknopfgrossen, unregelmässigen Stücken, oder Blättchen, andere in Klumpen von 2—3 Unzen an Gewicht. Die Blättchen sind mehr oder weniger mit Eisenstaub gemengt: das davon gereinigte Gold gab:

Gold	89,61
Silber	10,05
Eisen und Kupfer	0,34
	100,00.

(Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 255.)

F. Oswald in Oels, untersuchte eine Probe, welche über London und Hamburg bezogen war. Die Stücke derselben waren 48—18 Gran

Die Erde aus dem Thal des Sacramento ist leicht; sie fasst sich zart an, jede Reibung lässt sogleich einige arme Beimischungen erkennen; die Farbe ist hellbraun, das Mikroskop zeigt dass sie quarzig ist, die kleinen Fragmente, welche sie zusammensetzen, sind eckig und durchsichtig; sie ballt sich leicht zu kleinen Klumpen zusammen, welche durch Farbe und Durchsichtigkeit einer salzigen Masse ähneln; mit blossem Auge unterscheidet man wenige deutliche Körner.

Der kleine Klumpen Gold, welchen die *École des Mines* erhielt, wog 47,9414 Grm.; seine Farbe ist etwas röthlich; seine Zusammensetzung sehr ähnlich jener der kleinen Blättchen. Das Stückchen sitzt auf milchweissem Quarz auf, welches wie ein Geröllstein abgerieben ist. Trotz der lang andauernden Reibung hat das Gold seine Form behalten, die einer dicken Ader, glatt und unregelmässig. Die Form dieses Stückes und die Gegenwart des Quarzes zeigen, dass das Gold an seinen primitiven Lagern in Form von Adern in quarzigen Gängen auftritt.

Die schiefrigen Fragmente, welche in dem Alluvium des Sacramento-Thals sich finden, lassen vermuthen, dass die Gebirge, welche die goldführenden Adern einschliessen, mehr aus Glimmerschiefer als aus eigentlichem Granit bestehen; diese Vermuthung wird bestärkt durch die Prüfung des gewaschenen Goldsandes.

Der Goldsand von Californien.

Die allgemeine Farbe dieses Sandes ist schwarz; auf den ersten Anblick vermuthet man, dass Eisenoxydul *) darin vorherrscht, und dadurch die Farbe bedingt sei. Ich suchte daher das Ei-

---

schwer, bis zu den feinsten Flitterchen herab; sie waren gemengt mit Eisenflittern, Bleiglanz und einem Paar Schüppchen Zinn. Letztere, meint Oswald, sind wohl zufällig hineingelangt. Spec. Gew. der reinen Stücke = 17,4.

Ein Gramm der kleinen, reinen Flitter bestand aus:

0,876	Gold	
0,087	Silber	
0,017	Eisenoxyd, Thonerde, Kalk	Schlamm.
0,020	Kieselerde, Feuchtigkeit, Verlust	

Kupfer konnte Oswald nicht auffinden.

(Poggend. Ann. LXXVIII, 96.)

*) Magneteisenstein.

senerz mit einem Magnete auszuziehen, wobei ich von 3 Grm. Sand 1,79 Grm. oder 59,8% davon abscheiden konnte. Trotz dieser Abscheidung von einer so grossen Menge Eisenerz hatte der Sand seine schwarze Farbe behalten, er war aber mit Gold stark angereichert, und man bemerkte zahlreiche Blättchen davon.

Unter dem Mikroskope zeigte der rückständige Sand einige octaëdrische Krystalle, deren einige spiegelnde und wenig veränderte Fächen darboten, während die andern abgerundet, aber noch glänzend erschienen; diese Krystalle scheinen ihrer Form und der Farbe ihres Pulvers nach Titaneisen zu sein; sie sind gemengt mit abgeplatteten Krystallen mit hexaëdrischer Projection; dies und ihr rothes Pulver lässt vermuthen, dass sie aus Eisenglanz bestehen. Unter den krystallinischen schwarzen Körnern beobachtet man matte, unregelmässige Fragmente, die sehr zart sind und alle Charaktere von Manganerz haben.

Das Titaneisen herrscht in der zweiten Partie des Sandes vor, das Manganerz scheint dagegen darin selten zu sein; das zweite oxydirte Eisenerz unterscheidet sich sehr leicht von dem durch den Magneten ausgezogenen: dieses ist zerbrochen, matt, und an einzelnen Stellen rostig.

In der zweiten Partie des californischen Sandes findet man mit dem Titaneisen viele Krystalle von weissem Zirkon eingemengt, welche an beiden Enden ausgebildet sind. Die Krystalle sind meist sehr kurz; ihre völlige Durchsichtigkeit mit völliger Farblosigkeit verbunden lässt sie im ersten Augenblick wie Quarz erscheinen; ihrer Form nach können sie jedoch leicht als Prismen mit quadratischer Basis erkannt werden. Ungeachtet ihrer Kleinheit, ist die Reinheit der Krystalle doch so gross, dass man die Winkel mehrerer Flächen messen kann. H. Descloizeaux hat gefunden, dass die Winkel $i:i = 147^\circ\ 30'$ sind, was nur wenige Miuuten von dem entsprechenden Winkel bei dem Zirkon abweicht. Ich habe gleichfalls die Winkel $i:i$ und $M:i$ bei den Zirkonkrystallen von Neu-Granada, von denen ich sogleich sprechen werde, beobachtet; ich habe 133° und 149° gefunden, während Philipps für dieselben Winkel 133° und 148° 7′ fand.

Eine Beobachtung schient mir interessant, indem sie die Kraft der Krystallisation nachweist; diese Zirkonkrystalle sind

nämlich zuweilen durchdrungen von andern Krystallen, die ganz darin eingeschlossen sind, ebenso wie man die Nadeln des Rutils im Quarz antrifft. Diese Krystalle sind zuweilen milchweiss oder auch farblos; sie lassen sich durch die verschiedene Beleuchtung unter dem Mikroskop sehr leicht erkennen; zuweilen sind sie hyacinthroth.

Der weisse Zirkon, welcher in dem Sande von Californien so häufig auftritt, ist im Allgemeinen selten; in einiger Häufigkeit kommt er bekanntlich im Zillerthale vor. Der Sand enthält ausserdem farblosen und rauchgrauen Quarz. Derselbe ist stets fragmentarisch; er unterscheidet sich durch seinen glasigen, muschligen Bruch; ausserdem bemerkt man einige hellblaue Fragmente, welche Korund sein müssen.

Die Körner des gewaschenen Sandes sind meistens 0,00005''' lang und 0,00001''' dick; diese Dimensionen gestatten, sie zu isoliren oder wenigstens unter dem Mikroskop zu gruppiren. Ich habe dies benutzt, um annährend die Proportion der Elemente zu bestimmen, welche ich so eben angegeben habe. Einmal habe ich 560 Körner, das andere Mal 352 gezählt; im Mittel erhielt ich folgendes Verhältniss:

Magneteisen, durch den Magneten ausgezogen	59,82
Eisenglanz, Titaneisen mit wenig Manganerz	16,32
Zirkon	9,20
Durchsichtiger Quarz	13,70
Korund	0,67
Gold (auf trocknem Wege bestimmt)	0,29
	100,00.

Die Verschiedenheit, welche zwischen der Grösse und der Form der Körner besteht, die, welche das specifische Gewicht zeigt, bei allen den Elementen, welche den Sand darstellen, können natürlich nur eine annähernde Zusammensetzung für denselben geben. Jedenfalls entsprechen sie einer Schätzung die man auf den blossen Anblick macht, und bieten Interesse dar, für die Anzeichen, welche sie über das goldführende Terrain geben. Das specifische Gewicht des Goldsandes ist 4,37; das des Magneteisens 5,09. Diese Zahlen stimmen mit obiger Angabe über die Zusammensetzung ziemlich gut überein.

Der krystallinische Zustand des Titaneisens und des Zirkons zeigen, dass die alten, ursprünglichen Lagerstätten des Goldes, deren Zerstörung dies goldführende Diluvium hervorgebracht hat, nicht sehr weit entfernt sind; und Alles deutet darauf hin, sie

in der Sierra Nevada suchen zu müssen. Die vollkommene Erhaltung der Krystalle, und vorzüglich der eigenthümliche Umstand, dass sie an ihren beiden Enden ausgebildet sind, lässt mich vermuthen, dass diese Felsen schiefrig sind. In den Graniten sitzen diese Krystalle fest wie in Felsen, und bieten nur eine Spitze dar; in den Schiefern dagegen sind die Krystalle sehr häufig völlig ausgebildet, und liegen in dem Sinne der Stratification. So sind die Staurolithen und Disthene vom St. Gotthard in den Talkschiefer eingebettet, der Chiastolith von Coray in der Bretagne, und namentlich die kleinen Turmalinkrystalle, die so häufig in dem Glimmerschiefer von Morbihan vorkommen.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Sierra Nevada, die gegen Osten die Grenze von Californien bildet, zum grössten Theil aus Glimmerschiefer und Talkschiefer besteht.

Ich habe den Goldsand von Californien mit dem von Neu-Granada, den ich durch H. Burat erhalten habe, und mit dem des Ural, den ich H. Le Play verdanke, verglichen.

Goldsand von Neu-Granada.

Dieser Sand war genammelt im Thale des Flusses Rio-dolce in der Provinz Antioquia; er ist ebenso krystallinisch wie der von Californien; die Formen des Titaneisens und des Zirkons sind noch besser erhalten; der Sand ist mehr grau als schwarz; es gab auch der Magnet aus 6,70 Grm. nicht mehr als 2,30 Grm. Magneteisen oder 34,35$\frac{0}{0}$; es blieb ein Gemenge zurück, welches bestand aus Titaneisen, Eisenglanz, Zirkon und Quarz. Die beiden ersten sind nicht vorherrschend; ihrer Kleinheit wegen konnte ich die Körner nicht zählen; ich habe sie unter dem Mikroskope so gut geschieden, als es ging. Nach dieser Schätzung besteht der Sand aus:

Magneteisen	34,35
Eisenglanz und Titaneisen	15,00
Zirkon	20,00
Quarz	25,00
Korund	1,00
Graugelbes Gestein, undurchsichtig, wahrscheinl. Quarz, Schwefel und Gold	4,65
	100,00.

Unter den Krystallen des Eisenglanzes und des Titaneisens sind einige, deren Form sich leicht bestimmen lässt. Sie besitzen im Allgemeinen vielen Glanz; die Zirkonkrystalle, meist

ganz rein, sind häufig an beiden Enden ausgebildet; sie sind orangeroth, wie der Zirkon gewöhnlich ist. Die Krystalle sind länger als die von Californien; ihre Form, obwohl damit übereinstimmend, unterscheidet sich wesentlich durch die verschiedene Ausdehnung der Flächen.

Der Quarz, fast immer in Bruchstücken, ist etwas abgerieben; man beobachtet selbst Krystalle darunter, welche an beiden Seiten ausgebildet sind.

Im Allgemeinen kann man sagen, dass der goldführende Sand von Neu-Granada weniger abgerieben ist, als der von Californien, so dass es scheint, er legt keinen so langen Weg zurück. Untersucht man die Entfernung der Anden von dem Thal des Rio-Dolce, so findet man nur 80 Kilometer, während das Thal des Sacramento fast 400 Kilometer lang ist. Der Sand von Neu-Granada ist weniger reich an Eisenoxyderzen als der von Californien, was daran liegen kann, dass die Wäsche nicht so lange fortgesetzt worden ist; dies ist aber auch der einzige Unterschied, den man bemerkt; in ihrer Zusammensetzung sind beide identisch. Man kann daraus schliessen, dass die Gebirge welche den Sand liefern, beide von derselben Natur sind, und dass die Anden auf eine Länge von 4800 Kilometer eine völlige Gleichheit darbieten. Die Regelmässigkeit dieser Kette, welche vollkommen einen Damm gegen den grossen Ocean bildet, giebt diese Idee sehr natürlich; aber diese durch Thatsachen bestätigt zu sehen, ist nicht minder interessant; und das Studium des Sandes aus den verschiedenen Gegenden zeigt diese Identität in Details, welche der Geologe nicht immer beobachten kann; denn die Mineralien, welche die Gebirge enthalten, sind auf eine unerreichbare Weise darin eingeschlossen, während das Diluvium die Mineralien von dem Fels entfernt und in dem beweglichen Boden concentrirt hat, so dass darin ein einfaches Mittel der Untersuchung besteht.

Sand vom Ural.

Ich habe zwei Sorten Sand vom Ural untersucht; die eine war vom russischem Gouvernement an Herrn Becquerel gesendet, die andere hat Herr Le Play an der Wäsche selbst gesammelt. Die erste ist ohne Zweifel das Produkt einer weniger concentrirenden Wäsche als die zweite, sie enthält etwa 10%

Magneteisen; der grösste Theil der Fragmente besteht aus Quarz. Die zweite enthält 22,12$\frac{0}{0}$ Magneteisen.

Herr Play, welcher die wissenschaftliche Expedition in dem Ural des Herrn Demidoff begleitete, hat mir über die Wäschen dieses Sandes einige werthvolle Mittheilungen gemacht, welche mir erlauben, einige Vermuthungen über den Goldreichthum von Californien aufzustellen. Herr Le Play hat zahlreiche Versuche angestellt, um die Reichhaltigkeit der Goldwäschen am Ural festzustellen. Er fand, dass die reichsten Wäschen 0,0000008 gaben, und dass man noch Sand bearbeitet, dessen Reichhaltigkeit 0,0000001 beträgt. Der Sand des Herrn Le Play rührte von der ersten Sorte her; er war so concentrirt, dass 100 Grm. des gewaschenen Sandes aus 3200 Kilogrm. rohem Sand erhalten worden waren. Seine Reichhaltigkeit an Gold war 0,00256.

Der Quarz, welcher in Herr Becquerels Probe sehr vorwaltend war, erschien hier viel seltener; er bestand aus durchsichtigem, farblosem, aus Amethyst und Rauchquarz. Das häufigste Mineral scheint Titaneisen zu sein; es ist schwarz, diamantglänzend, etwas Harzglanz; die Körner sind meistens abgerundet, ohne bestimmte Form, so dass sie nicht von Eisenglanz unterschieden werden konnten. Wenn dieses Mineral darin vorkommt, so ist es jedenfalls sehr selten, denn ich konnte keine Körner isoliren, welche ein rothes Pulver gaben. Ich bemerkte längliche Körner, welche die Form dicker Prismen hatten; sie erinnerten nur an den Mengit, welcher im Ural so häufig auftritt.

Man bemerkt darin durchsichtige gelbgrüne, milchig schillernde Körner, welche dem Cymophan anzugehören scheinen; ebenfalls beobachtete ich farblose Zirkone, deren Form bestimmbarer war, obwohl die Ecken und Kanten stark abgenutzt waren.

Die Körner dieser Varietät des Sandes von Ural sind im Allgemeinen sehr stark abgerundet, und tragen so weit die Spuren einer anhaltenden Reibung, und vielleicht eines sehr weiten Transports. Die Dimensionen sind meist ziemlich übereinstimmend, so dass es mir möglich war, eine bestimmte Menge zu zählen. Bei dieser Schätzung fand ich:

Magneteisen	23
Titaneisen? Mengit?	50
Cymophan	10
Quarz	14
Zirkon	3
	100.

Ausserdem findet sich Schwefelkies und Kupferkies darin. Das spec. Gew. des Sandes habe ich zu 4,53 gefunden; ein wenig höher als das des Sandes von Californien; er ist reicher an Eisenerzen.

Die Zusammensetzung des Uralsandes ist wesentlich verschieden von dem amerikanischen; namentlich besteht die Differenz in dem Auftreten von 10% Cymophan im ersteren. Noch ist Zirkon darin enthalten, aber in sehr kleiner Quantität; der Quarz, dieser wesentliche Bestandtheil aller krystallinischen Gesteine, findet sich in gleicher Menge. Diese ist im concentrirten goldführenden Sande nicht so gross, wie in dem rohen Sande, indessen ist das spec. Gew. des Quarzes nur 2,7; das des Magneteisens 5,09, des Zirkons 4,50, des Cymophans 3,68, so dass der Quarz beim Waschen hat nur z. Th. ausgeschieden werden müssen.

Sand des Rheines.

Endlich habe ich den goldführenden Sand des Rheinthals untersucht; ich kann weder genau den Ort des Fundes, noch den Grad der Concentration angeben; diese kann indessen nicht sehr stark sein, wie man aus der geringen Menge des Magneteisens ersehen kann, welche durch den Magnet ausgezogen wird; diese beträgt nicht ganz 2%. Der Rückstand enthält glänzende schwarze Körner von Titaneisen; ich schätze ihre Menge auf 3—4%. Der Quarz macht fast die ganze Masse aus, ich schätze ihn auf 90%; er ist durchgängig durchsichtig, doch von wechselnder Farbe; farblos, rauchgrau, gelb, rosa. Die letztere Art ist sehr vorherrschend. Mitten darunter bemerkt man weisse Zirkonkrystalle, deren Ecken abgerundet sind, während der Quarz die Kanten besitzt. Die Verschiedenheit könnte eine Verschiedenheit in der Zeit der Bildung dieses Alluviums andeuten.

In keinem der untersuchten goldführenden Sandarten habe ich Spinelle beobachtet; ich glaube nicht, dass diess eine zufällige

Sache ist; ich habe den Spinell in grosser Menge in dem zinnführenden Sande von Pynias gefunden, eben so in den Zinnseifen von Cornwallis; vielleicht gehört dieses Mineral den krystallinischen Gesteinen an, welche älter sind als die, welche die goldführenden Lagen einschliessen.

Ich habe oben erwähnt, dass die genaue Kenntniss des Reichthums des Uralsandes an Gold uns einen Schluss auf den Reichthum von Californien erlaubt. Die Dichtigkeit beider Arten Sand ist sehr nahe gleich 4,37 und 4,53; man kann annehmen, die Wäschen haben beide Proben gleichartig concentrirt. Der gewaschene Sand des Urals enthält 0,00256 Gold; der Versuch gab für den Californischen gewaschenen Sand 0,0029.

Russland hat 1847 eine Masse von Gold ausgebeutet, welche 77 Millionen Francs beträgt; dabei waren beschäftigt 50,000 Arbeiter. Nach den über Californien publicirten Documenten scheint sich die Goldausbeute dort auf 4—5 Millionen Dollars zu belaufen; oder auf 20—25 Mill. Francs. Die Zahl der Arbeiter ist ungefähr 15—16000; man sieht, dass Ausbeute und Zahl der Arbeiter, beides, den dritten Theil der russischen Menge betragen, also relativ gleich sind. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass das goldführende Diluvium von Californien einen ähnlichen Reichthum besitzt, wie andere Goldwäschen. Die wichtige Entdeckung des Goldlagers von Californien kann in den ersten Augenblicken grosse Vortheile gewähren, entweder dadurch, dass die ersten Goldsucher auf sehr ergiebige Punkte kamen, oder durch andere zufällige Ursachen; bald wird sich jedoch eine Mittelgrösse der Produktion herausstellen, welche dieser Industrie erst ihren wahren Werth geben wird.

Die Produktionen der Russischen Minen sind officiell bekannt; daraus folgt, dass ein Arbeiter jährlich für 1540 Francs ausbeutet; nimmt man an, dass jeder Arbeiter nur 200 Tage jährlich wäscht, so kommt auf den Tag für 7 Fr. 70 Cent. Gold (2 Thlr. 2½ Silbergroschen).

Wenn man die Ausbeutung der Goldminen mit der Eisenindustrie vergleicht, so findet man einen Vortheil zu Gunsten dieser. Die Produktion des Guss- und Stabeisens hat in Frankreich im Jahre 1847 die Summe von 191 Million Fr. erreicht; hierzu sind 33000 Arbeiter beschäftigt gewesen; nämlich 15000 Gruben-

arbeiter, 5000 Hüttenarbeiter, 13000 Schmiede. Der Werth dessen, was ein jeder Arbeiter dadurch jährlich producirt hat, beläuft sich also auf 5788 Fr. Die häufigen Feiertage, welche der Eisenarbeiter hat, entweder wegen Mangel an Holz oder an Wasserkraft etc., lassen uns annehmen, dass er jährlich nicht mehr als 250 Tage arbeitet; dann kommen auf den Tag 23 Fr. 15 Cent. und bei 300 Arbeitstagen noch 19 Fr. 25 Cent.

Um eine vollständige Vergleichung beider Industrien anstellen zu können, würde es nothwendig sein, auch das Anlagecapital mit in Rechnung zu ziehen. Hierzu haben wir nicht die gehörigen Unterlagen, aber wir wissen, dass die Eisenhüttenarbeit an Ausgabe für Material, Brennstoffe, Eisen bei Weitem mehr erfordert als die Goldwäsche; jedenfalls scheint es festzustehen, dass der durch den Eisenarbeiter hergestellte Werth nicht geringer ist, als der durch den Goldwäscher.

Welche Irrthümer sich auch in obigen Berechnungen mögen eingeschlichen haben, es scheint doch so viel festzustehen, dass Californien keine anderen Verhältnisse darbietet, als die übrigen goldsandführenden Länder. Die Vortheile werden ähnlich sein, und allein von den Höhen des Preises der Handarbeit abhängen; vorausgesetzt, dass bei der Ausbringung des Goldes die Ausgaben nur in dem Transport und dem Waschen der Erde bestehen.

In allen Fällen wird der Ertrag nicht bis auf 9—10 Fr. für den Tag steigen können.

Die Entdeckung des Goldes in Californien wird nicht die Revolution in der mineralischen Industrie hervorbringen, die man davon erwartete, aber sie wird für diesen neuen Staat der amerikanischen Union eine Quelle des Reichthumes und der Civilisation werden.

XXVII.

Vorkommen des Goldes im Schwefelkies in den Kupferminen von Chessy und Sain-Bel.

Von

***Allain* und *Bartenbach*.**

(C. R. XXIX, 152.)

Aus dem Schwefelkiese dieser Gruben kann nicht allein Kupfer und Zink gewonnen werden, sie enthalten auch wenigstens ein zehntausendtel Gold. Ausser Schwefel, Eisen, Arsenik und Kieselsäure enthalten sie noch ungefähr 8% Zink und 5% Kupfer.

Schwefel und Arsenik werden durch passende Röstung ausgetrieben; die Oxyde des Zinns und des Kupfers, die sich dabei gebildet haben, werden in Schwefelsäure gelöst; den Rückstand, der aus Eisenoxyd, Kieselsäure und Gold bebesteht, behandelt man in der Kälte mit Chlorwasser, das auf das Eisenoxyd nicht einwirkt. Nach einigen Stunden erhält man Goldchlorid in Auflösung, die man auf gewöhnlichem Wege zerlegt.

XXVIII.

Ueber die parawolframsauren Salze.

Von

***Aug. Laurent*.**

(C. R. XXIX, 157.)

In meiner Abhandlung über die wolframsauren Salze (dies. Journ. XLII, 116) suchte ich zu beweisen, dass die Salze, welche man bisher als Biwolframiate betrachtet hat, nicht die Zusammensetzung besitzen, die man ihnen zuschreibt, und dass sie eine eigenthümliche Säure enthalten, welche ich Parawolframsäure genannt habe.

Die Beweise, auf welche ich mich dabei gestützt habe, um die Existenz dieser Säure annehmen zu dürfen, waren mehr aus der Zusammensetzung der Salze hergenommen, welche sie bildet, als aus den Eigenschaften derselben; es waren daher einige Chemiker der Meinung, dass mein Typus der Parawolframsäure nur erdacht sei, um eine Theorie zu unterstützen, welche in Widerspruch mit allen sauren wolframsauren Salzen stände. Ich habe daher geglaubt, meine Untersuchung über diese Salze wieder aufnehmen zu müssen, um so mehr, da ich nur die alkalischen wolframsauren Salze untersucht hatte, und mehr als zwanzig saure Salze anderer Metalloxyde, welche Berzelius, Anthon und Rammelsberg analysirt hatten, eine Zusammensetzung darboten, die mit den von mir untersuchten alkalischen Salzen nicht übereinstimmte. Folgende Eigenschaften erlauben nicht die Parawolframiate mit den Wolframiaten zu verwechseln.

1) Die löslichen Parawolframiate geben keine Niederschläge, wenn man eine sehr kleine Menge schwacher Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure hinzufügt.

2) Die unlöslichen Parawolframiate der Magnesia, des Zinkoxydes, Kupferoxydes etc. lösen sich in einer sehr kleinen Menge Wasser, wenn man einige Tropfen schwacher Salpetersäure hinzufügt.

3) Ein Ueberschuss von Ammoniak in die Auflösung von parawolframsaurem Kali oder Natron geschüttet, wandelt diese nicht in Wolframiate um; es bildet sich in diesen Fällen stets ein Doppel- oder Tripelsalz, dessen Zusammensetzung ausgedrückt wird durch $W_4O_{11}R_{\frac{10}{3}}H_{\frac{2}{3}}$.

4) Die in Ammoniak gelösten salpetersauren Salze der Magnesia und des Zinkoxydes bilden mit den Parawolframiaten fast unlösliche Salze mit drei Basen, während sie durch die Wolframiate nicht getrübt worden.

5) Das in Ammoniak gelöste salpetersaure Silberoxyd giebt mit den Parawolframiaten einen krystallinischen Niederschlag, während es durch die Wolframiate nicht getrübt wird.

6) Die Parawolframsäure kann basische Salze bilden, welche Lakmuspapier bläuen, während ihre Zusammensetzung durch WO_4R_2 ausgedrückt wird.

Folgende Tabelle zeigt alle Salze, welche ich analysirt habe; ich füge die alkalischen Salze mit hinzu, um einen allgemeinen Ueberblick zu erleichtern:

(*Wasser und Oxyde* $= R_2O$).

Wasserfreie Parawolframsäure		W_4O_{12}	
Parawolframiat des Wasserstoffs	bei 200°	$W_4O_{14}(H_4)$	
„ „ „	gefällt	„ „ „	$+ 2$ Aq.
„ „ „	dasselbe	„ „ „	$+ 8$ Aq.

Neutralsalze.

„ „ Ammoniaks		$W_4O_{14}(Am_{\frac{10}{3}}H_{\frac{2}{3}})$	+ Aq.
„ „ desselben	„ „	$(Am_{\frac{10}{3}}H_{\frac{2}{3}})$	+ 3Aq.
„ „ Kaliums	„ „	$(K_{\frac{10}{3}}H_{\frac{2}{3}})$	+ 3Aq.
„ „ Natriums	„ „	$(Na_{\frac{10}{3}}H_{\frac{2}{3}})$	+ 9Aq.
„ „ Kaliums u. Ammoniaks	„ „	$(K_{\frac{13}{6}}Am_{\frac{7}{6}}H_{\frac{2}{3}})$	+ 3Aq.
„ „ Kaliums u. Natriums	„ „	$(K_{\frac{8}{3}}Na_{\frac{2}{3}}H_{\frac{2}{3}})$	+ 4Aq.
„ „ Natriums u. Ammoniaks	„ „	$(Na_{\frac{2}{3}}Am_{\frac{8}{3}}H_{\frac{2}{3}})$	+ 2Aq.
Parawolframiat d. Kaliums, Natriums und Ammoniums		$W_4O_{14}(K_{\frac{3}{6}}Na_{\frac{3}{6}}Am_{\frac{14}{6}}H_{\frac{2}{3}})$	+ 4Aq.
„ dasselbe	„	$(KNaAm_{\frac{4}{3}}H_{\frac{2}{3}})$	+ 4Aq.
„ Baryums bei 200°	„	$(Ba_{\frac{10}{3}}H_{\frac{2}{3}})$	
„ dasselbe	„	$(Ba_{\frac{10}{3}}H_{\frac{2}{3}})$	+ 5Aq.
„ Calciums	„	$(Ca_{\frac{10}{3}}H_{\frac{2}{3}})$	+ 9Aq.
„ Strontiums	„	$(Sr_{\frac{10}{3}}H_{\frac{2}{3}})$	+ 10Aq.
„ Magnesiums	„	$(Mg_{\frac{10}{3}}H_{\frac{2}{3}})$	+ 15Aq.
„ Magnesiums, Natriums u. Ammoniaks	„	$(MgNaAm)_{\frac{10}{3}}H_{\frac{2}{3}}$	+ 4Aq.

Parawolframiat des Zinks	W_4O_{14}	$\left(Zn_{\frac{10}{3}}H_{\frac{2}{3}}\right)+18Aq.$
„ Zinks, Natriums und Ammoniaks	„	$\left(ZnAmNa\right)_{\frac{10}{3}}H_{\frac{2}{3}}+4Aq.$
„ Kupfers	„	$\left(Cu_{\frac{10}{3}}H_{\frac{2}{3}}\right)+8Aq.$
„ Kupfers bei 200°	„	$\left(Cu_{\frac{10}{3}}H_{\frac{2}{3}}\right)+Aq.$
„ Cuprammoniums	„	$\left(\begin{matrix}Cu\\H_3N\end{matrix}\right)_{\frac{10}{3}}H_{\frac{2}{3}}+6Aq.$
„ Silbers bei 200°	„	$\left(Ag_{\frac{10}{3}}H_{\frac{2}{3}}\right)$
„ Argentammoniums	„	$\left(\begin{matrix}Ag\\H_3N\end{matrix}\right)_{\frac{10}{3}}H_{\frac{2}{3}}+3Aq.$
„ Bleis*)	„	$\left(Pb_{\frac{10}{3}}H_{\frac{2}{3}}\right).$

Saure Salze.

„ Ammoniaks	W_4O_{14}	$(Am_3H)+2Aq.$
„ Kaliums	„	$(K_3H)+Aq.$
„ Natriums	„	$(Na_3H)+8Aq.$
„ Kaliums u. Natriums	„	$(KNa_2H)+8Aq.$
„ Magnesiums	„	$(Mg_3H)+12Aq.$

Basische Salze.

„ Baryums bei 0°—180°	Durch einen Ueberschuss an Ammoniak	$W_4O_{14}Ba_{\frac{10}{3}}H_{\frac{2}{3}}+6HBaO$
„ Calciums		„ $Ca_{\frac{10}{3}}H_{\frac{2}{3}}+6HCaO$
„ desselben, andere Form		„ $Ca_{\frac{10}{3}}H_{\frac{2}{3}}+Aq+6HCaO$
„ Strontiums		„ $Sr_{\frac{10}{3}}H_{\frac{2}{3}}+6HSrO$

---

*) Diese Formel habe ich aus der Analyse von Berzelius abgeleitet, die sich wesentlich von der Formel $2WO_3+PbO$ entfernt. Nach meiner Rechnung muss das Salz 27,7PbO enthalten, nach Berzelius's Formel 31,5. Der Versuch gab 28,5.

Parawolframiat des

„ Bleis bei 200°		$W_4O_{14}Pb_{\frac{10}{3}}H_{\frac{2}{3}} + 2Pb_2O$
„ Nickels u. Ammoniums	„	$\begin{pmatrix}Ni \\ H_3N\end{pmatrix}_{\frac{5}{3}} Ni_{\frac{5}{3}} H_{\frac{2}{3}} + 12Aq + HNiO$
„ Urans *)	„	$U_{\frac{10}{3}}H_{\frac{2}{3}} + 8Aq + U_2O$
„ Uranyls **)	„	$Uy_{\frac{10}{3}}H_{\frac{2}{3}} + 8Aq + UyHO.$

Die Analogie des Wolframs mit dem Molybdän veranlasst mich, die Formeln, welche man für die sauren Molybdate annimmt, gleichfalls zu verwerfen.

XXIX.

Ueber die Anwendung des phosphorsauren Silberoxydes in der analytischen Chemie.

Von

J. L. Lassaigne.

(C. R. XXIX, 183.)

Man verdankt dem englischen Chemiker Chenevix die Anwendung des basischen phosphorsauren Silberoxyds, um bei der Bereitung der chlorsauren Baryterde diese von dem Chlorbaryum zu trennen. Die zersetzende Wirkung, welche das wasserhaltende anderthalbbasisch-phosphorsaure Silberoxyd auf die alkalischen und erdigen Chlorüre ausübt, hat mich veranlasst, dieses Salz zu folgenden Versuchen zu benutzen: 1) um gewisse salpetersaure Salze von den alklischen und erdigen Chlorüren zu trennen, 2) um die Zuckerarten von dem Chlornatrium abzuscheiden, mit denen sie in gewissen organischen Produkten gemischt erscheinen.

Die erste Anwendung machte ich bei der Analyse der Brunnenwässer. Man weiss, dass die im absoluten Alkohol löslichen Salze vorzugsweise in Chlormagnesium und Chlorcalcium beste-

---

*) Nach Rammelsberg's Analyse berechnet.

**) In der dualistischen Theorie würde dies Salz heissen: $24WO_3 + 13U_2O_3 + 53Aq.$

ben, denen nicht selten salpetersaure Salze in mehr oder minder grosser Menge beigemischt sind. Ich wünschte das Verhältniss kennen zu lernen, in welchem sich das Chlormagnesium zur salpetersauren Magnesia in einem Gemenge befand, welches durch Alkohol aus dem Rückstand eines Brunnens aus der Umgegend von Paris gezogen worden war, und versuchte die Wirkung des phosphorsauren Silberoxyds. Der Versuch zeigte bald, dass mit Hülfe einer geringen Wärme das Chlormangnesium leicht und vollständig in Chlorsilber und phosphorsaure Mangnesia übergeführt werden konnte, welche beide in Wasser unlöslich sind, während das salpetersaure Salz in der Auflösung blieb und durch Eindampfen derselben gewonnen werden konnte.

Diese einfache Methode kann in einer grossen Menge von Fällen angewendet werden; so kann man die salpetersaure Kalkerde dadurch von Chlorcalcium trennen, wie ich mich durch direkte Versuche überzeugt habe. Indessen bleibt durch das alkalische Nitrat etwas phosphorsaures Silberoxyd in Auflösung; diese Menge ist jedoch sehr klein, und man kann sie bei quantitativen Analysen leicht bestimmen. Man konnte auf diese Weise eine sehr kleine Quantität von salpetersaurer Magnesia noch auffinden, welche mit Chlormangnesium in dem Rückstand eines abgedampften Brunnenwassers war. Ich glaube, dass dies Verfahren bei der Analyse von Mineralwässern für ähnliche Trennungen wird angewendet werden können.

Ebenso wandte ich dies Salz an, um Rohr- und Traubenzucker von Kochsalz zu trennen, das oft in so geringer Menge mit jenen vermischt in einigen Pflanzenprodukten vorkommt, dass das Gemisch in Alkohol auflöslich ist. Durch die Einwirkung des Silbersalzes bildet sich unlösliches Chlorsilber und phosphorsaures Natron, welches in Alkohol von 88° unlöslich ist, so dass dadurch eine Trennung vom Zucker leicht herbei geführt werden kann. Wenn man den Versuch in der Kälte macht, so hat man nicht die reducirende Kraft der beigemengten organischen Stoffe auf das Silberoxydsalz zu fürchten.

XXX.

Ueber die zusammengesetzten Ammoniak-alkaloïde.

Von

Adolph Wurtz.

(C. R. XXIX. 169, 186).*

Darstellung und Eigenschaften des Methylamins. Das Verfahren, um sich das Methylamin zu verschaffen, ist dasselbe, welches man zur Darstellung des Ammoniaks anwendet. Das chlorwasserstoffsaure Methylamin wird, vollkommen getrocknet, mit seinem doppelten Gewichte kaustischen Kalkes gemengt, und die Mischung in eine lange, an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre gebracht, welche davon zur Hälfte gefüllt wird. Die andere Hälfte wird mit Stücken kaustischen Kalis angefüllt, und eine Röhre angesetzt, welche das sich entwickelnde Gas unter Quecksilber leitet. Man erhitzt die zugeschmolzene Röhre an dem zugeschmolzenen Ende zuerst; das Salz wird durch den Kalk zerlegt, es entwickelt sich Methylamin, und sammelt sich, nach Austreibung der Luft, über dem Quecksilber in einer Glocke an.

Das Methylamin ist kein permanentes Gas; bei 0° ungefähr condensirt es sich zu einer farblosen, äusserst beweglichen Flüssigkeit; es hat einen sehr stark ammoniakalischen Geruch; seine Dichtigkeit (als Gas) ist 1,13 gefunden; diese Zahl ist etwas zu hoch; die Berechnung giebt nur 1,075; diess rührt ohne Zweifel nur daher, dass die Wägung bei + 25° geschah, einer Temperatur, welche dem Punkte des Flüssigwerdens zu nahe lag.

Das trockne Methylamin ist von allen Gasen, die man kennt, das löslichste. Bei + 12° C. löst 1 Vol. Wasser 1040 Volumina davon; bei höherer Temperatur vermindert sich diese Löslich-

---

*) Fortsetzung von der Notiz: Dies. Journ. XLVII, 345. Die Verbindungen, welche dort Aethylamid und Methylamid genannt sind, haben, um die Analogie mit den Basen auszudrücken, den Namen Aethylamin etc. erhalten.

keit, wie sich erwarten liess; bei + 25° nimmt das Wasser nur 959 mal sein Volumen auf.

Wie das Ammoniak wird es sofort von Kohle absorbirt. Es bläut augenblicklich geröthetes Lakmuspapier und bildet, in Berührung mit chlorwasserstoffsaurem Gase dicke Nebel. Wie das Ammoniak condensirt es ein gleiches Volumen chlorwasserstoffsauren Gases und die Hälfte seines Volumens an Kohlensäure. Vom Ammoniak unterscheidet es sich jedoch dadurch, dass es durch eine brennende Kerze entzündet werden kann, und dann mit gelblicher Flamme fortbrennt.

Die Zusammensetzung des Gases wird dargestellt durch folgende Formel:

$$C_2H_5N = 4\text{Vol.}$$

Diese Zusammensetzung ergab sich aus folgenden eudiometrischen Analysen:

	1.	2.
Methylamingas	23,3	26,5
Sauerstoff	67,7	71,0
Rückstand von der Verbrennung	42,0	51,8
Kohlensäure	23,0	26,0
Stickstoff	12,5	14,5
Absorbirter Sauerstoff	54,4	59,7.

Eine einfache und schnelle analytische Methode besteht darin, das Gas in einer gekrümmten Glocke mit Kalium zu erhitzen. Es bildet sich Cyankalium und Wasserstoff wird frei

$$C_2H_5N + K = C_2N, K + 5H.$$

Die Auflösung des Methylamins besitzt nie den starken Geruch des Gases selbst; sein Geschmack ist ätzend und brennend.

Bei der Einwirkung des Jods auf die Lösung des Methylamins verwandelt sich dasselbe in ein granatrothes Pulver, und die braun gefärbte Flüssigkeit enthält jodwasserstoffsaures Methylamin JH, C_2H_5N. Die rothe Verbindung ist unlöslich, und analog dem Jodstickstoff.

Die Salze der Magnesia, der Thonerde, des Mangans, des Eisens, des Wismuths, des Chroms, des Urans, des Zinnes, des Quecksilbers werden durch das Methylamin wie durch Ammoniak gefällt.

Die Salze des Zinks werden Anfangs weiss niedergeschlagen; der Niederschlag ist aber in einem grossen Ueberschuss des Fällungsmittels auflöslich. Die Kupfersalze werden anfangs

hellblau gefällt, der Niederschlag löst sich im Ueberschuss des Methylamins leicht auf, und bildet eine dunkelblaue Flüssigkeit.

Die Salze des Cadmiums, des Nickels, des Kobalts werden durch die Lösung des Methylamins gefällt, aber nicht wieder durch dieselbe aufgelöst.

Das salpetersaure Silberoxyd wird vollständig durch das Methylamin niedergeschlagen; das Silberoxyd löst sich leicht im Ueberschuss des Fällungsmittels auf; überlässt man die Lösung sich selbst, so schlägt sich bei freiwilliger Verdunstung ein schwarzer, pulverförmiger Körper nieder, welcher dem Knallsilber analog ist, jedoch weder durch Stoss, noch durch Hitze detonirt. Das Chlorsilber löst sich in einer Auflösung von Methylamin.

Das Goldchlorid wird gelbraun niedergeschlagen; ein Uebermass des Fällungsmittels löst den Niederschlag leicht auf, und bildet eine orangerothe Flüssigkeit. Eine concentrirte Lösung von Chlorplatin giebt mit dem Methylamin einen krystallinischen Niederschlag von orangegelben Blättchen, die aus der Doppelverbindung des chlorwasserstoffsauren Methylamins und des Chlorplatins bestehen.

Darstellung und Eigenschaften des Aethylamins. Diese Basis habe ich erhalten, indem ich das chlorwasserstoffsaure Aethylamin ebenso wie das chlorwasserstoffsaure Methylamin behandelte. Da sich jedoch das Aethylamin leicht zu einer Flüssigkeit condensirt, so leitet man die Entbindungsröhre in einen Kolben, der mit Eis, oder einer Kältemischung umgeben ist. Das freie Aethylamin destillirt bei gelinder Hitze über, und condensirt sich in der Vorlage.

Im reinen Zustande ist das Aethylamin eine leichte sehr bewegliche Flüssigkeit, und vollkommen durchsichtig. Bei 18° kommt sie ins Sieden. Auf die Hand geschüttet, verflüchtigt sie sich sofort, ein Gefühl lebhafter Kälte erzeugend. Es stösst einen äusserst durchdringenden Geruch nach Ammoniak aus; seine Kausticität ist der des Kalis analog. Das rothe Lakmuspapier wird sehr stark davon gebläut. Mit Chlorwasserstoffsäure in Berührung stösst es weisse, sehr dicke Dämpfe aus. Jeder Tropfen der Säure, den man darauf giesst, bringt ein zischendes Geräusch hervor. Kaustischer Baryt und kaustisches Kali können bei der

gewöhnlicher Temperatur damit in Berührung sein, ohne es zu verändern.

Nähert man dem Aethylamin einen brennenden Körper, so entzündet es sich, und brennt mit bläulicher Farbe. Mit Wasser mischt es sich in allen Verhältnissen, indem es sich dabei stark erhitzt; die Lösung hat alle Eigenschaften der Auflösung des Methylamids in Wasser, jedoch löst sich das Kupferoxydhydrat schwieriger in dem Aethylamin als in dem Methylamin; ebenso wird das Platinchlorid nicht durch dasselbe gefällt.

Mischt man Oxaläther mit Aethylamid, so trübt sich die Flüssigkeit sehr bald; es bildet sich Alkohol, und sehr feine Krystalle sondern sich aus, welche die dem Oxamid entsprechende Aethylamin-Verbindung sind. Dies Aethyloxamid besteht aus $C_6H_6N_2O_2$.

Die Zusammensetzung des wasserfreien Aethylamins ist C_4H_7N, folgende Analysen beweisen dies:

1) 0,266 Grm. gaben 0,523 Grm. Kohlensäure und 0,374 Grm. Wasser.

2) 0,284 Grm. gaben 74,7 C. C. Stickstoff bei 13° und 746,5^Mm^.

3) 0,239 Grm. gaben 64,6 C. C. Stickstoff bei 13° und 755^Mm^.

Dies giebt in 100 Theilen:

			1.	2.
C_4	24	53,3	54,4	
H_7	7	15,5	15,9	
N	14	31,2	30,9	30,3
	45	100,0	101,2.	

Das Valeramin (Amylamin). Das cyansaure Amyloxyd habe ich ganz leicht erhalten, indem ich amylschwefelsaures Kali mit cyansaurem Kali destillirte; durch flüssiges Kali wird es sehr leicht zerlegt. Die Reaktion, welche durch Wärme beträchtlich beschleunigt wird, lässt kohlensaures Kali und eine flüchtige Basis entsehen, das Valeramin, welches überdestillirt, wenn man die alkalische Flüssigkeit zum Sieden bringt. Man findet es in der Vorlage in Wasser aufgelöst, welches sich zugleich damit verflüchtigt und condensirt. Sättigt man die Basis mit Chlorwasserstoffsäure, so erhält man ein vollkommen neutrales Salz, welches durch einfaches Abdampfen in Gestalt weisser Blättchen erhalten werden kann, die sich fettig anfühlen, sehr

löslich in Wasser und Alkohol sind. Das Salz zerfliesst nicht an der Luft. Die Analyse gab folgende Resultate:

1) 0,2695 Grm. gaben 0,3085 Chlorsilber.

2) 0,3715 Grm. gaben 0,3845 Wasser und 0,658 Kohlensäure.

Kohlenstoff	48,2	48,5
Wasserstoff	11,4	11,3
Chlor	28,3	28,7
Stickstoff		11,5
		100,0.

Die Analyse stimmt vollkommen mit der Formel

$$ClH, C_{10}H_{13}N.$$

Die Zusammensetzung wurde bestätigt durch die Analyse des Doppelsalzes, welches niederfällt, wenn man das chlorwasserstoffsaure Valeramin mit Platinchlorid in concentrirten Lösungen mischt. Da das Doppelsalz ziemlich löslich in Wasser ist, muss man Alkohol hinzufügen. Der abfiltrirte, abgedampfte und ausgepresste Niederschlag wird in kochendem Wasser gelöst, beim Erkalten schlägt sich ein goldgelbes, glänzendes Salz in schönen Blättern nieder, dessen Zusammensetzung dargestellt wird durch

$$ClH, C_{10}H_{13}N=PtCl_2.$$

1) 0,2005 Grm. gaben 0,065 Grm. Platin.

2) 0,3405 Grm. gaben 0,496 Grm. Chlorsilber.

3) 0,5075 Grm. gaben 0,381 Grm. Kohlensäure 0,222 Grm. Wasser.

Daraus folgt:

	Versuch.	Berechnet.
Platin	32,6	32,9
Kohlenstoff	20,4	20,5
Wasserstoff	4,8	4,8
Chlor	36,0	36,5
Stickstoff	—	—

Wird das chlorwasserstoffsaure Valeramin mit Kalk destillirt, so geht das flüchtige Valeramin vollständig in die Vorlage über.

Im reinen Zustande ist die Basis flüssig; sie besitzt einen brennenden, bittern Geschmack, und einen stark ammoniakalischen Geruch. Sie ist löslich in Wasser; die Lösung fällt die Kupfersalze, und löst den Niederschlag durch ein Uebermass zu einer azurblauen Flüssigkeit wieder auf. Diese Auflösung geht jedoch viel schwieriger vor sich, als durch das Aethylamin, Methylamin oder das Ammoniak. Das salpetersaure Silberoxyd

wird durch das Alkali gefällt; der Niederschlag ist braun und setzt sich wie ein Harz an den Wänden des Gefässes fest. Ein Ueberschuss von dem Fällungsmittel bleicht den Niederschlag, und löst ihn völlig auf. Das Chlorsilber wird durch das Valeramin aufgelöst, doch schwieriger als durch Ammoniak.

XXXI.

Ueber das Aethylanilin und Methylanilin.

Von

A. W. Hofmann.

(Schreiben an Hr. Dumas. *C. R. XXIX, 184.*)

Die Entdeckung des Methylamins und Aethylamins scheint ein neues Licht auf eine Klasse von Verbindungen zu werfen, welche mit dem Anilin in der engsten Beziehung stehen. Wir haben zwei organische Basen, welche sich in ihrer Zusammensetzung von Anilin nur dadurch unterscheiden, dass sie die Elemente von $n(C_2H_2)$ mehr enthalten; es ist dies das Toluidin und das Cumidin. Folgende Tabelle zeigt den Ausgangspunkt meiner Versuche, welche ich hier anführen will:

Ammoniak	NH_3	Anilin	$C_{12}H_7N$
Methylamin	$NH_3,\ C_2H_2$	Toluidin	$C_{12}H_7N,\ C_2H_2$
Aethylamin	$NH_3,\ 2C_2H_2$	Unbekannt	$C_{12}H_7N,\ 2C_2H_2$
Unbekannt	$NH_3,\ 3C_2H_2$	Cumidin	$C_{12}H_7N,\ 3C_2H_2$
Petinin (Butyramin?)	$NH_3,\ 4C_2H_2$	Cymidin (?)	$C_{12}H_7N,\ 4C_2H_2$
Valeramin	$NH_3,\ 5C_2H_2$	Unbekannt	$C_{12}H_7N,\ 5C_2H_2$.

Ich nahm mir vor, folgende Fragen zu lösen:

1. Muss das Anilin als eine gepaarte organische Basis betrachtet werden, also als ein Phenylammoniak, und kann es sich mit den Kohlenwaserstoffen des Holzgeistes und Weingeistes verbinden?

2. Wenn diese Verbindungen existiren, sind sie identisch oder isomerisch mit den bereits bekannten organischen Basen?

Stützt man sich auf die lebhafte Reaktion des Cyanchlorids und -bromids auf das Anilin, so konnte man hoffen, das Bromäthyl und Chloräthyl würden mit nicht geringerer Energie da-

rauf einwirken. Die Erfahrung hat dies bestätigt. Mengt man Anilin mit Bromäthyl, so entsteht eine sehr lebhafte Reaktion, die Mischung kann bis zum Sieden kommen. Beim Erkalten setzen sich viereckige Tafeln ab, von 1 Zoll Breite und vorzüglicher Schönheit; man braucht sie nur einmal in Alkohol umzukrystallisiren um sie rein zu haben. Die Analyse zeigte, dass die Krystalle bestehn aus bromwasserstoffsaurem Aethylanilin. Folgende Gleichung erklärt die Reaktion:

$$C_{12}H_7N + C_4H_5Br = C_{12}H_7N, C_4H_4, HBr.$$

Durch Einwirkung des Kalis auf diese Verbindung scheidet sich das Aethylanilin ab; es unterscheidet sich von dem Anilin durch eine grössere Löslichkeit der Salze, und dadurch, dass es mit Chlorkalk nicht die violette Färbung giebt, die das Anilin charakterisirt.

Das Platindoppelsalz ist sehr löslich, und krystallisirt in schönen Nadeln, die bestehen aus:

$$C_{16}H_{11}N, HCl + PtCl_2.$$

Das Methylbromür verhält sich ganz auf dieselbe Weise zu dem Anilin. Ein Gemenge des Aethers mit dem Anilin verdickt sich bald zu einer krystallinischen Masse; die Basis, welche dabei entsteht, ist flüssig, während das Toluidin, das gleiche Zusammensetzung mit ihr besitzt, fest und krystallisirt ist. Ich habe jedoch stets bemerkt, wenn ich mich mit dem Toluidin beschäftigte, dass die Verbindung sehr lange flüssig bleiben kann. Es ist daher möglich, dass beide Verbindungen nicht sowohl isomerisch, als vielmehr identisch sein könnten.

Das Bromcyan und Chlorcyan scheinen ihre Wirkung auf die basischen Verbindungen nicht zu beschränken; sie reagiren auf verschiedene Stoffe die zur Benzoylreihe gehören, unter andern auf das Phenylhydrat. In dieser Beziehung wäre es interessant, die Meinung des Herrn Cahours zu prüfen, zufolge der das Anisol nichts als Methyl-Phenylhydrat wäre.

Die kräftige Einwirkung des Bromäthyls auf das Anilin hat mich veranlasst, die Einwirkung dieser Basis auch auf andere Stoffe zu untersuchen, die dem Aether analog sind.

Ein Gemenge von gleichem Volumen Anilin und gebromter holländischer Flüssigkeit $C_4H_4Br_2$ erwärmt, verdickt sich beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Die Verbindung die

sich hierbei bildet, zeigt, obwohl in geringem Masse, basische Eigenschaften.

Das Acetylbromür wird durch Ammoniak beim Sieden angegriffen. Ob sich hierbei Acetylamid NH_2, C_4H_3 bildet, müssen fernere Versuche zeigen.

XXXII.
Ueber die chemische Zusammensetzung der Flüssigkeit in den Schläuchen der Nepenthes.

Von

Dr. *A. Voelcker* aus Frankfurt.

(*Philosoph. Magaz. XXXV, 192.*)

Das wässrige Secret gewisser Pflanzen und namentlich der Gattungen *Nepenthes*, *Cephalotus* und *Sarracenia* hat schon seit langer Zeit die Aufmerksamkeit der Botaniker erregt; während die Organe, welche diese Flüssigkeit abscheiden, genau beschrieben worden sind, ist die chemische Natur der Flüssigkeit nur sehr unvollständig untersucht worden. Dass dieses bisher nicht genauer geschah, mag wohl an dem Umstande liegen, dass nur wenige Chemiker sich die erwähnte Flüssigkeit unverändert und in einer zur Untersuchung hinreichenden Menge verschaffen können. Mit Ausnahme der Analyse Turners ist mir keine andere Analyse der Flüssigkeit der Schläuche der Nepenthes oder einer ähnlichen bekannt. Die Botaniker, welche die wässrige Flüssigkeit auf den Blättern der Pflanzen untersuchten, fanden, dass dieselbe in den meisten Fällen nichts als reines Wasser sei, nur einmal wurde in derselben etwas organische Substanz gefunden.

Treviranus fand in der Blumenkrone der *Maranta Gibba* ein geschmackloses Wasser, das nicht näher untersucht wurde; derselbe Physiolog prüfte das wässrige Secret des *Amomum Zerumbet* und veranlasste Göppert zu einer chemischen Analyse, deren Resultat war, dass die Flüssigkeit aus reinem Wasser

mit einer geringen Menge von Pflanzenfaser und Mucus bestand.

Die merkwürdigste Beobachtung bezüglich des wässrigen Secretes befindet sich in den *Annals of Natural History for 1848* in einer Abhandlung von Williamson; dieselbe betrifft die Blätter des *Caladium destillatorium*, welche die Eigenschaft haben, nahe der Spitze an der unteren Seite auf einem Punkte eine Flüssigkeit abzusondern. Jedes ausgewachsene Blatt liefert während einer Nacht eine halbe Pinte Wasser, das nach Williamson nur eine sehr kleine Menge organischer Substanz enthält.

Es schien mir höchst unwahrscheinlich, dass diese Flüssigkeit nur aus reinem Wasser mit einer Spur organischer Bestandtheile ohne unorganische Substanzen bestehen solle. Betrachtet man dieselbe als wirkliches Secret, so sollten wir in derselben eine gewisse Menge von Salzen erwarten, die wir in allen Pflanzensäften finden. Ich wurde deshalb veranlasst, die Flüssigkeit der Ascidien der *Nepenthes* einer Untersuchung zu unterwerfen.

Linné betrachtete die Schläuche der Nepenthes als ein natürliches Regenreservoir und glaubte, dass die Flüssigkeit vom Regen herrühre und nicht von der Pflanze selbst ausgeschieden worden sei. Dieser Ansicht wurde aber von vielen Botanikern, namentlich von Treviranus widersprochen, welcher fand, dass das Wasser in den Kelchen der *Nepenthes destillatoria* stets hell sei, und dass ein deutlich wahrnehmbares Ausscheidungsorgan existire.

Bevor ich in die Details meiner Untersuchung eingehe, muss ich bemerken, dass ich in der Flüssigkeit der Nepenthes keine Oxalsäure entdecken konnte. In Lindley's „*Vegetable Kingdom*“ ist angegeben, dass Turner Oxalsäure an Kalk gebunden, gefunden, und auf die Weise die Gegenwart einer organischen Substanz nachgewiesen hat, dass beim Kochen der Flüssigkeit sich ein Geruch nach gebratenen Aepfeln entwickelte. Ich untersuchte das Wasser mehrerer Kelche von verschiedenen Lokalitäten vorzugsweise auf Oxalsäure, konnte aber keine Spur derselben entdecken; ich glaube deshalb, dass Turner bei der geringen Menge an festen Substanzen, die derselbe beim Abdampfen der Flüssigkeit erhielt, Chlorkaliumkrystalle für Krystalle von saurem oxalsaurem Kali gehalten hat. Die Menge des Chlor-

kaliums, die ich in dieser Flüssigkeit fand, ist nicht unbeträchtlich; beim Abdampfen erhielt ich regelmässige kleine Würfel. Den von Turner beobachteten Geruch nach gebratenen Aepfeln fand ich beim Sieden der Flüssigkeit deutlich wahrnehmbar. Ausser Chlorkalium fand ich Aepfelsäure und etwas Citronensäure, gewöhnlich in Verbindung mit Natron, Kalk oder Talkerde, ferner eine geringe Menge einer anderen organischen Substanz, welche dem Wasser während des Abdampfens eine gelbe Farbe ertheilte. Die Menge der letzteren war aber zu gering, um ihre chemische Natur bestimmen zu können.

Ich beschreibe nun die Versuche, die ich mit verschiedenen Flüssigkeiten der Schläuche der Nepenthes anstellte.

1. Flüssigkeit aus einem ungeöffneten Kelche einer Pflanze des botanischen Gartens in Edinburgh.

Sie war vollkommen farblos und hell, von angenehmem aber nicht hervorragendem Geruche und erfrischendem Geschmacke. Der Geschmack war nicht sauer, obgleich Lakmuspapier die Gegenwart einer Säure oder eines sauren Salzes anzeigte. Beim Erhitzen blieb die Flüssigkeit vollkommen klar, nahm aber eine hellgelbe Färbung an, wenn sie durch Abdampfen concentrirt wurde. Der nach dem Abdampfen zurückbleibende Rückstand war weisslich, sehr hygroskopisch und löste sich in einer geringen Menge Wasser vollständig auf. Blaues Lakmuspapier wurde, in diese Lösung getaucht, sogleich roth, die in der Flüssigkeit vorhandene Säure war demnach durch das Abdampfen nicht verflüchtigt worden.

Die Menge des Wassers aus einem Kelche betrug

17,41 Gran;

diese Menge hinterliess 0,16 Grn. bei 100° getrockneten Rückstand.

100 Theile dieser Flüssigkeit enthalten mithin 0,92 p. C. feste Bestandtheile.

2. Wasser aus einem unaufgebrochenen Kelche einer Pflanze des botanischen Gartens in Edinburgh (13. Juni 1849).

Die physiologischen Eigenschaften waren denen der vorstehenden Flüssigkeit gleich. Lakmuspapier wurde durch dieselbe roth gefärbt.

Das Verhalten dieses Wassers gegen Reagentien war das folgende:

Ammoniak bewirkte keine Veränderung; kohlensaures Ammoniak, Kalkwasser, Chlorcalcium und salpetersaurer Baryt verhielten sich eben so. Salpetersaures Silberoxyd gab einen weissen voluminösen Niederschlag, der in Salpetersäure unlöslich, wohl löslich aber in Ammoniak war. Essigsaures Bleioxyd erzeugte einen weissen Niederschlag, der sich zum grössten Theile in siedendem Wasser löste. Basisch essigsaures Bleioxyd gab einen weissen voluminösen Niederschlag in der hellen Flüssigkeit, die von dem durch Bleizuckerlösung erzeugten Niederschlage abfiltrirt worden war. Oxalsaures Ammoniak bewirkte einen geringen Niederschlag von oxalsaurem Kalk. Phosphorsaures Natron und Ammoniak zu der vom oxalsauren Kalk abfiltrirten concentrirten Flüssigkeit gesetzt, gab einen weissen krystallinischen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde. Platinchlorid gab, nachdem das Wasser bis auf eine geringe Menge verdampft worden war, einen gelben krystallinischen Niederschlag. Der nach dem Abdampfen des Wassers erhaltene Rückstand färbte die Alkoholflamme gelb.

Diese Reaktionen zeigen die Gegenwart von Chlor, Kali, Natron, Talkerde, Kalk und organischen Substanzen an, sie zeigen ferner die Abwesenheit von anderen Basen und von Schwefelsäure, Weinsäure, Traubensäure, Oxalsäure und Phosphorsäure.

3. Flüssigkeit von einem ungeöffneten Kelche von einer Pflanze aus den Experimental Gardens zu Edinburgh (13. Juni 1849.)

Das Wasser war vollkommen klar und farblos, reagirte sauer und zeigte dieselben chemischen und physikalischen Eigenschaften, wie die Flüssigkeiten der Pflanzen aus dem botanischen Garten.

63,21 Grn. Wasser hinterliessen nach dem Abdampfen einen Rückstand, welcher bei 100° getrocknet 0,58 Gran wog.

100 Theile dieser Flüssigkeit enthielten demnach 0,91 p. C. trocknen Rückstand.

In der Rothglühhitze wurde dieser Rückstand (0,58 Grn.) schwarz und entwickelte dabei einen stechenden Geruch; die zurückbleibende Asche wog, nachdem alle Kohle verbrannt war 0,42 Gran.

Der Verlust beim Verbrennen betrug also 25,86 p. C.

Der nach dem Abdampfen der Flüssigkeit zurückbleibende Rückstand war etwas gefärbt und gab mit Wasser eine farblose Lösung. Ein Antheil dieser Lösung wurde in eine Flasche eingeschlossen. Nachdem diese Flüssigkeit eine Nacht hindurch gestanden hatte, war sie trübe geworden und hatte weisse Flocken abgesetzt. Die saure Reaktion, die vorher deutlich wahrzunehmen gewesen war, war nun vollständig verschwunden.

4. Flüssigkeit aus einem geöffneten Kelche einer Pflanze aus den Experimental Gardens (14. Juni 1849.)

Die Flüssigkeit in dem offenen Kelche war gelblich gefärbt, aber ausserdem vollkommen hell. Die Reaktionen waren dieselben, wie bei den vorhergehenden Flüssigkeiten.

97,74 Gran Wasser hinterliessen nach dem Abdampfen 0,85 Grn. trockner Rückstand.

100 Th. enthielten also 0,87 Th. feste Bestandtheile.

Dieser Rückstand war gelb gefärbt und in einer geringen Menge Wasser vollkommen löslich.

5. Flüssigkeit aus einem ungeöffneten Kelche einer Pflanze aus einem Privatgarten (17. Juni 1849.)

Die Flüssigkeit war vollkommen klar und farblos; die Reaktionen waren dieselben wie oben.

319,48 Grn. gab einen Rückstand, der bei 100° getrocknet 1,88 Grn. wog.

100 Theile enthielten demnach 0,85 Th. feste Bestandtheile.

6. Flüssigkeit aus einem ungeöffneten Kelche einer Pflanze aus demselben Garten (21. Juni 1849.)

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften wie oben.

193,82 Grn. Wasser hinterliessen 1,22 Grn. oder 0,62 p. C. trocknen Rückstand.

Beim Verbrennen verloren die 1,22 Grn. 0,44 oder in 100 Theilen 36,06 Theile. Die feste Substanz dieser Flüssigkeit war sehr hygroskopisch und bei weitem mehr gefärbt, als die der vorstehenden Flüssigkeiten. Die Gesammtmenge der organischen Substanz dieser Flüssigkeit war nicht so bedeutend als bei den vorhergehenden Versuchen, das Verhältniss der organischen Substanz in dem Rückstande war aber grösser als das in dem Rückstande der Flüssigkeiten der vorstehenden Versuche.

7. Flüssigkeit aus einem ungeöffneten Kelche einer Pflanze aus demselben Garten (24. Juni 1849.)

Diese Flüssigkeit war gelb gefärbt und nicht vollkommen klar. Lakmuspapier wurde durch dieselbe roth gefärbt. Die Reaktionen waren dieselben wie oben mit der Ausnahme, dass durch salpetersauren Baryt eine leichte Trübung entstand, was die Gegenwart einer geringen Menge von Schwefelsäure andeutete. Da ich niemals in den ungeöffneten Kelchen der Pflanze Schwefelsäure gefunden habe, so glaube ich, dass diese Säure von dem Wasser, das zum Begiessen der Pflanze angewendet ist, herrühren mag. Um zu sehen, ob die Flüssigkeit eine flüchtige Säure enthielt, unterwarf ich eine halbe Unze derselben der Destillation. Die Destillation wurde fortgesetzt, bis der Rückstand in der Retorte trocken geworden war; die Dämpfe waren in einer kalt gehaltenen Vorlage condensirt worden. Der destillirte Antheil war nur reines Wasser und wurde durch kein Reagens verändert.

Aus diesen Versuchen folgt, dass die fragliche Flüssigkeit der Nepenthes keine flüchtige Säure, wie Ameisensäure oder Essigsäure enthielt.

8. Flüssigkeit aus dem ungeöffneten Kelche einer Pflanze aus den Royal Gardens.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Flüssigkeit waren genau dieselben, wie oben. Die Menge der festen Substanz in der Lösung war aber weit geringer.

299,87 Grn. der Flüssigkeit hinterliessen beim Abdampfen
0,82 Grn. trocknen Rückstand.

100 Th. dieser Flüssigkeit enthielten demnach
0;27 p. C. feste Substanz.

Beim Verbrennen verloren die 0,82 Gran 0,27 Gran oder 32,92 p. C. Alle die obenerwähnten Flüssigkeiten wurden mit einander gemischt und die Mischung zur Trockne verdampft. Die Hälfte des trocknen Rückstandes wurde verbrannt und die zurückbleibende weisse Asche zur Bestimmung der unorganischen Bestandtheile benutzt.

Die andere Hälfte wurde in Wasser gelöst und mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt, um die organischen Säuren an Blei gebunden zu erhalten. Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt und mit kaltem destillirtem Wasser ausgewaschen. Er wurde darauf in Wasser suspendirt und durch die Flüssigkeit ein Strom von Schwefelwasserstoff geleitet. Die

Flüssigkeit wurde von dem Schwefelblei abfiltrirt. Die Lösung war farblos und sehr sauer; als dieselbe im Wasserbade auf ein kleines Volumen abgedampft wurde, nahm sie eine gelbe Farbe an und hinterliess bis zur Trockne verdampft eine gelbe krystallinische Masse, die an der Luft zerfliesslich war, sich leicht in Alkohol und Aether löste und nur eine Spur organischer Substanz ungelöst zurückliess.

Kalkwasser im Ueberschusse zu einem Theil der sauren Lösung gesetzt, gab in der Kälte keinen Niederschlag, beim Sieden entstand ein geringer weisser, der sich in Chlorammonium vollständig wieder auflöste.

Essigsaures Bleioxyd gab einen weissen in Ammoniak unlöslichen, in Essigsäure aber löslichen Niederschlag.

Basisch essigsaures Bleioxyd gab zu der filtrirten Flüssigkeit gesetzt, einen reichlichen weissen Niederschlag. Aus diesen Reaktionen geht hervor, dass der mittelst Kalkwasser hervorgebrachte Niederschlag durch Citronensäure und nicht durch Weinsäure oder Traubensäure erzeugt worden war. Der durch Chlorcalcium und Ammoniak erzeugte Niederschlag wurde siedend heiss abfiltrirt und mit Alkohol und Ammoniak versetzt: Alkohol erzeugte einen voluminösen Niederschlag, der die Gegenwart der Aepfelsäure anzeigte. Die Menge dieses Niederschlages war weit grösser, als der durch Kalk und Citronensäure erzeugte. Obgleich die Bildung eines Niederschlages auf Zusatz von Alkohol zu der Flüsssigkeit, von welcher der erste Niederschlag abfiltrirt worden war, ein charakteristisches Kennzeichen für die Gegenwart der Aepfelsäure war, so hielt ich es doch für nöthig, den Niederschlag besonders auf schwefelsauren Kalk zu untersuchen. Als ich diesen Niederschlag verbrannte, wurde derselbe schwarz und hinterliess kohlensauren Kalk. Die zu diesem Versuche angewendete Lösung von Chlorcalcium und Ammoniak blieb auf Zusatz von Alkohol sauer.

Basisch essigsaures Bleioxyd erzeugte in der Lösung einen weissen Niederschlag. Ich konnte ein Schmelzen des Niederschlags bei der Temperatur des siedenden Wassers nicht bemerken, diese Erscheinung findet aber bekanntlich nur statt, wenn das äpfelsaure Bleioxyd rein ist; im vorliegenden Falle war es aber augenscheinlich, dass der Niederschlag Citronensäure und andere organische Substanzen enthalten musste.

Ich konnte keine zu einer Elementaranalyse der beiden Säuren hinreichende Menge erhalten.

Die zweite Hälfte des Rückstandes wurde in einem Platintiegel geglüht. Die Analyse der zurückbleibenden weissen Asche gab folgende Resultate:

Chlorkalium	76,31
Kohlensaures Natron	16,44
Kalk	3,94
Talkerde	3,94
	100,63.

Der nach dem Abdampfen der Flüssigkeit der Nepenthes zurückbleibende Rückstand beträgt, wenn wir das Mittel des Verlustes bei den drei Bestimmungen nehmen 31,61 und mit Hinweglassung der Kohlensäure und der Asche aus

Organischer Substanz, hauptsächlich Aepfelsäure und etwas Citronensäure	38,61
Chlorkalium	50,42
Natron	6,36
Kalk	2,59
Talkerde	2,59
	100,00.

XXXIII.

Ueber die Trennung der Phosphorsäure von den Basen überhaupt, und besonders von der Thonerde.

Von

H. Rose.

(Ber. d. Berl. Akademie.)

Vor einiger Zeit hatte der Verf. eine Methode vorgeschlagen, die Phosphorsäure von den meisten Basen so zu trennen, dass sie nicht nur mit grosser Genauigkeit ihrer Menge nach bestimmt werden kann, sondern dass man auch nach Abscheidung derselben die Basen genau, leicht, und ohne durch die Abscheidungsmittel der Phosphorsäure verunreinigt zu werden, zu untersuchen im Stande ist (Monatsberichte 1849 S. 42).

Nur bei Anwesenheit von Eisenoxyd und von Thonerde giebt die vorgeschlagene Methode keine genügenden Resultate. Die Modification, welche die Methode bei Anwesenheit von Eisenoxyd erleidet, ist keine bedeutende; durch die Gegenwart der Thonerde aber vermehren sich die Schwierigkeiten so, dass die Methode gar keine Anwendung finden kann.

Es ist aber von Wichtigkeit, die Phosphorsäure in complicirt zusammengesetzten Verbindungen, welche auch Thonerde enthalten, mit Genauigkeit zu bestimmen. In mehreren Gebirgsarten, besonders in den Basalten, finden sich Einmengungen von phosphorsauren Salzen, namentlich von Apatit, und unstreitig rührt die grosse Fruchtbarkeit eines Bodens, der aus verwittertem Basalte besteht, von einer Einmengung von Apatit her.

Wird ein solcher Basalt im gepulverten Zustande mit einer verdünnten Säure behandelt, so löst diese unter Zurücklassung von Kieselsäure und von dem durch Säuren nicht zersetzbaren Theile des Basalts, den Apatit auf nebst den in Säuren auflöslichen Bestandtheilen des zersetzen zeolithartigen Minerals, unter welchen sich fast immer Thonerde befindet.

Man kann jetzt vermittelst des molybdänsauren Ammoniaks mit Leichtigkeit die saure Auflösung auf einen kleinen Gehalt von Phosphorsäure prüfen, um bei der quantitativen Untersuchung dieselbe, auch wenn sie in sehr kleinen Mengen vorhanden sein sollte, nicht zu übersehen.

Der Verf. hat nach mehreren vergeblichen Versuchen folgende Methode für die zweckmässigste befunden, complicirt zusammengesetzte phosphorsaure Verbindungen, die Thonerde enthalten, quantitativ zu analysiren:

Man löst die phosphorsaure Verbindung in einer Säure, in Salpetersäure oder in Chlorwasserstoffsäure auf, und fügt nach Verdünnung mit Wasser eine hinreichende Menge von kohlensaurer Baryterde hinzu. Nachdem unter öfterem Umrühren das Ganze einige Tage in der Kälte gestanden hat, wird filtrirt und das Ungelöste mit kaltem Wasser ausgewaschen.

Die filtrirte Lösung enthält die Basen, welche mit der Phosphorsäure verbunden waren, ausgenommen Thonerde, Eisenoxyd und andere schwache Basen. Diese sind, so wie die ganze Menge der Phosphorsäure, vollständig gefällt worden.

Man scheidet aus der Auflösung die aufgelöste Baryterde

vermittelst Schwefelsäure. Dies hat einige Schwierigkeiten, wenn viel Kalkerde vorhanden ist. In der abfiltrirten Auflösung werden die Basen nach bekannten Methoden bestimmmt.

Das Ungelöste enthält die ganze Menge der Phosphorsäure, welche in der zu untersuchenden Verbindung enthalten war, so wie die Thonerde und das Eisenoxyd. Man löst es in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf, und entfernt die Baryterde vermittelst Schwefelsäure. Die filtrirte Auflösung wird mit kohlensaurem Natron gesättigt, und bis zur Trockniss abgedampft, die trockne Masse mit Kieselsäure und mit kohlensaurem Natron gemengt und bis zur Rothgluth erhitzt. Die geglühte Masse wird mit Wasser aufgeweicht, und sodann mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak versetzt, wodurch viel Kieselsäure gefällt wird, worauf man filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit enthält die ganze Menge der Phosphorsäure. Man übersättigt mit Chlorwasserstoffsäure, darauf mit Ammoniak und fällt die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Das Ungelöste wird mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, und das Ganze bis zur Trockniss abgedampft. Man befeuchtet die trockne Masse mit Chlorwasserstoffsäure, und scheidet die Kieselsäure auf bekannte Weise, worauf man Thonerde und Eisenoxyd bestimmt.

XXXIV.

Nachträgliche Bemerkungen zu Lepolith, Lindsayit und Hyposklerit.

Von

R. Hermann.

Herr Professor Breithaupt äussert sich über meine Abhandlung über diese Mineralien wie folgt:

In der 12. Fortsetzung der Untersuchungen russischer Mineralien von R. Hermann wird gesagt, dass vom Lepolith noch keine Beschreibung existire. Eine solche steht jedoch im 3. Bande meines Handbuchs der Mineralogie S. 530. Die weissen Krystalle desselben sind oberflächlich zu einer weichen fettigen Substanz umgeändert, welche eine Haut bildet. Nach meinen Beobachtungen

wird daraus der Lindsayit oder Linseit — welches die richtige Schreibart ist, kann ich nicht angeben — wenn in jene fettige Substanz die ganzen Krystalle umgewandelt sind. Lindsayit ist also eine Pseudomorphose nach Lepolith.

Das spec. Gew. des Hyposklerits ist mit 2,66 zu hoch angegeben; nach 3 Wägungen, die ich damit angestellt, beträgt es 2,609—2,612".

Hierzu erlaube ich mir folgendes zu bemerken:

Was die Literatur des Lepoliths anlangt, so bedaure ich, im Jahr 1848, wo ich jene Abhandlung schrieb, noch nicht im Besitz des im Jahr 1847 erschienen 3. Bandes von Breithaupts Handbuch der Mineralogie gewesen zu sein. Ich hätte mir dadurch viele Mühe ersparen können. Doch zweifle ich sehr, dass zu jener Zeit ein Exemplar jenes geschätzten Werkes in Moskau aufzutreiben gewesen wäre. Es ist dies übrigens nicht meine Schuld, sondern die natürliche Folge der Schwierigkeiten, mit denen der literarische Verkehr in entlegenen Gegenden zu kämpfen hat.

Was das spec. Gew. des Hyposklerits anbelangt, so fand Herr Prof. Breithaupt dasselbe zu 2,60—2,61. Ich dagegen fand es zu 2,66. Kann wohl aus dem geringen Unterschiede von 0,05 gefolgert werden, dass meine Angabe zu hoch sei? Es scheint mir viel einfacher, anzunehmen, dass das spec. Gew. des Hyposklerits zwischen 2,60—2,66 schwanken könne. Herr Prof. Breithaupt hat gewiss bei seinen zahlreichen Bestimmungen an spec. Gew. von Mineralien häufig noch grössere Schwankungen beobachtet.

In Betreff der Schreibart des Wortes Lindsayit oder Linseit bin ich dem Beispiele Komowns, der dieses Mineral zuerst beschrieben hat, gefolgt. Seitdem habe ich aber in Erfahrung bracht, dass dieser Name von der Lindsay-Grube in Orrijarvfi abgeleitet wurde; man muss daher Lindsayit schreiben.

Endlich spricht Herr Prof. Breithaupt die Ansicht aus, dass der Lindsayit ein Pseudomorphose nach Lepolith sei. Er stützt diese Ansicht darauf, dass er Lepolith-Krystalle besitze, die oberflächlich in eine weiche fettige Substanz umgewandelt wären; diese Substanz wäre Lindsayit. Hat aber wohl Hr. Prof. Breithapt seine Ansicht durch eine Analyse jener fettigen Substanz zu erweisen gesucht?

Meine Beobachtungen sind dieser Ansicht nicht günstig. Auch muss ich darauf aufmerksam machen, dass der Lepolith 11 — 15$\frac{0}{0}$ Kalk enthält; der Lindsayit dagegen keine Spur. Schon aus diesem Grunde kann der Lindsayit kein Lepolith sein, der Wasser aufgenommen hat. Auch Nordenskiöld, der Gelegenheit hat, diese Mineralien häufiger zu beobachten, als sonst Jemand, erklärt sich noch kürzlich ganz entschieden gegen die Ansicht, dass der Lindsayit eine Pseudomorphose sei.

XXXV.
Notiz über die Krystallform des Zinkarseniates.

(Dieses Journal XLVIII, 183.)

Von

C. F. Naumann.

Herr Köttig hat die Güte gehabt, mir einige Stücke des von ihm untersuchten Minerals zu übersenden, unter denen sich ein kleines Exemplar befindet, an welchem die, zu einem sammtähnlichen Ueberzuge vereinigten Individuen stellenweise gross genug sind, um unter einer starken Loupe ihre allgemeine Form erkennen zu lassen. Sie zeigen deutlich *monoklinoëdrische* Combinationen, welche denen der Kobaltblüthe ganz ähnlich sind, indem sie wesentlich aus dem Klinopinakoïde ($\infty P \infty$), einem stumpfen Prisma ∞P_3, und einem sehr schief aufgesetzten Hemidoma bestehen, dessen Flächen etwas gekrümmt sind. Eine sehr ausgezeichnete Spaltungsfläche entspricht den Flächen des Klinopinakoïdes. Die ganz analoge chemische Zusammensetzung mit jener der Kobaltblüthe, und der Isomorphismus der schwefelsauren Salze von Zinkoxyd und Kobaltoxydul bei gleichem Wassergehalte, berechtigen zu der Vermuthung, dass die Winkel dieser Krystalle mit denen der Kobaltblüthe sehr nahe übereinstimmen werden.

XXXVI.
Ueber die chemische Statik des menschlichen Körpers.

Von

M. Barral.

(Ann. de chim. et de phys. XXV, 129.)

Die Untersuchungen, die den Gegenstand gegenwärtiger Abhandlung ausmachen, haben zum Zweck, die Quantitäten des Chlornatriums zu bestimmen, die in den verschiedenen Ausleerungen vorkommen, und ihr Verhältniss bezüglich der Quantität des eingenommenen Salzes festzustellen. Um das vorgesteckte Ziel zu erreichen, musste die Analyse aller Nahrungsmittel und der hauptsächlichsten Ausleerungen vorgenommen, und die anfängliche Frage beträchtlich erweitert werden.

Die vorliegenden Untersuchungen waren zwar für einen speciellen Zweck bestimmt, sie sind aber geeignet, die Statik des menschlichen Körpers, mindestens in besonderen Umständen, zu erläutern. Ueber diesen wichtigen Gegenstand sind bereits seit zwei Jahrhunderten, d. h. seit der Anwendung der Wage bei den physikalischen Untersuchungen, zahlreiche Versuche angestellt worden. Der Gegenstand, der im Folgenden betrachtet werden soll, lässt sich in folgenden Worten zusammenfassen: *„Da die Quantität und die elementare Zusammensetzung der festen und flüssigen Nahrungsmittel, die der Mensch täglich braucht, bekannt sind, so ist es nöthig, auch die Menge und die elementare Zusammensetzung der Ausleerungen, des Schweisses und der verschiedenen Excrete kennen zu lernen, um eine Vergleichung der Zunahme und des Verlustes des menschlichen Körpers aufstellen zu können.“* Dieses Problem der Physiologie und chemischen Statik würde eine grosse Ausdehnung gewinnen, wenn es sich darum handelte, allen Umwandelungen der Nahrungssubstanzen durch den Organismus zu

folgen. Lassen wir aber die Zwischenzustände hinweg, so blei ben uns nur die beiden äussern Glieder, nämlich die Materialien und die Produkte der Ernährung zu betrachten übrig. Ich gebe zuerst einen Ueberblick über die bis jetzt angestellten Versuche bezüglich der Lösung dieses Problems.

Geschichte der Untersuchungen über die Statik des menschchen Körpers.

Die Untersuchungen lassen sich in drei Hauptklassen theilen: 1) in die Untersuchung der Nahrungsmittel, 2) die Untersuchung der gasförmigen, flüssigen und festen Produkte des Lebensaktes und 3) in die Untersuchung der Erscheinungen, welche während der Assimilation der Nahrungsmittel und dem fortwährenden Stoffwechsel stattfinden. Die Experimentatoren suchten durch Beschreibung dieser letzteren Erscheinungen, und indem sie mehr das äussere Auftreten derselben, als ihren inneren Zusammenhang berücksichtigten, die Biologie zu begründen. Die positiven Wissenschaften waren noch nicht weit genug, um das Studium der beiden anderen Abtheilungen mit Erfolg beginnen zu können.

Ungenaue Beobachtungen, durch Vorurtheile entstellt, bezeichnen die ersten Schritte der Wissenschaft. Der Empirismus vertrat die Stelle festgestellter Thatsachen, als Sanctorius*) zum ersten Male durch direkte Wägungen die Transpiration des menschlichen Körpers nachzuweisen versuchte. Dotard**) und Keill***) folgten dem berühmten Arzte von Podon auf dem von ihm eröffneten Wege, und suchten mit der Wage den unaufhörlichen Verlust nachzuweisen, den der Organismus erleidet. In diesen fortgesetzten Beobachtungen besteht aber auch das einzige Verdienst dieser mühseligen Untersuchungen. Sanctorius lebte so zu sagen auf der Wagschale, und Dodart opferte drei und dreissig Jahre seines Lebens, um die Varia-

---

*) Siehe *Sanctorii de statica medicina aphorismorum sectiones, cum commentario Listeri, 1703.*

**) *Histoire de l'Academie des sciences, II. p. 276. 1696.*

***) *Sanctorii, de statica medicina aphorismorum sectionibus septem distinctorum explanatio physico-medica; cui statica tum gallica D. Dodart; tum brittanica Cl. Keill, notis aucta. Parisiis, 1725.*

tionen, welche die Gesammtmenge der Transpiration zu verschiedenen Zeiten des Lebens und zu verschiedenen Stunden des Tages erleidet, nachzuweisen. Die Kenntniss dieser Gesammtmenge würde für die Kenntniss der Funktionen des Lebens ohne grossen Werth sein, wenn sie sich nicht hauptsächlich auf die Respiration bezöge.

Erst nach der Erfindung der pneumatischen Physik erschienen mehre Abhandlungen über die Respiration, deren Resultate der Wahrheit nahe zu kommen schienen. Aus den Arbeiten von Fabricius d'Aquapendente, Mayoso*) Drebbel, Bayle**), Swammerdamm***), Malpighi, Bellini, Johann Bernoulli ****) und Friedrich Hoffmann geht nur hervor, dass die in die Lungen eingeführte Luft dem Blut irgend etwas entzieht, und dass nur ein Theil der Luft dieses Resultat hervorzubringen im Stande ist. Hales††) kann aus seinen zahlreichen Versuchen nur den Schluss ziehen, *dass sich die eingeathmete Luft zum Theil in dem Blute verliert, dass aber der Nutzen dieses Vorganges noch in tiefe Dunkelheit gehüllt ist.* Die zuerst durch Stahl in die Wissenschaft eingeführte Theorie über die vorgebliche Rolle des Phlogistons war nicht geeignet, diese Dunkelheit aufzuhellen. Während des 18ten Jahrhunderts begnügte man sich mit den allgemeinen Ansichten von Lefebvre, nach welchen die Luft bei dem Respirationsprocess nicht allein die Lungen erfrischt, sondern auch auf das Blut, vermittelst des *Universalspiritus*, eine wirkliche

*) *Tractatus quinque medico-physici, quorum primus agit de sale nitro et spiritu nitro-aero; etc. Studio John Mayoso. Oxonii, 1674.* In diesem Werk sagt Mayoso: „Die Luft verliert bei der Respiration, eben so wie bei der Verbrennung, ihre elastische Kraft, und es lässt sich annehmen, dass die Thiere eben so wie das Feuer, der Luft Theilchen derselben Art entziehen."

**) Bayle machte von 1668—1678 viele Versuche mit Thieren verschiedener Raçen, um den vorzugsweise zur Respiration dienenden Theil der Luft zu isoliren.

***) *Tractatus physico-anatomico-medicus de respiratione usuque pulmonum 1667—1679.*

****) *Dissertatio de effervescentia et fermentatione 1690.*

†) *Observations et dissertations physico-médicales et chimiques. 1708.*

††) *Statique des végétaux et des animaux. Londres, 1727.*

Reaktion ausübe; dieser Spiritus sollte aus dem Blute alles Ueberflüssige verflüchtigen*). Priestley**) zeigte nach der Entdeckung des Sauerstoffes, dass die atmosphärische Luft diesem Gase seine Eigenschaft verdankt, das Leben zu unterhalten; dieser Chemiker glaubte aber, dass die Respiration der Thiere nur die Eigenschaft habe, die Luft zu phlogisticiren, eben so wie es bei der Calcination der Metalle, der Fäulniss und der Gährung geschähe.

Lavoisier***) war es, der zuerst nachwies, dass der Sauerstoff der eingeathmeten Luft in der ausgeathmeten durch Kohlensäure ersetzt worden sei. Von diesem Augenblicke an sah man ein, dass die Mysterien der Unterhaltung des Lebens nur dadurch ergründet werden könnten, dass man sorgfälltig alle Produkte der Respiration und Verdauung untersuchte. Lavoisier stellte die Behauptung auf, dass die Erhaltung der animalischen Wärme, mindestens zum grossen Theil, von der Wärme herrühre, welche durch die Verbindung der durch die Thiere eingeathmeten reinen Luft, mit der Base der fixen Luft, die das Blut liefert, herrühre****). Der Sauerstoff der Luft verbindet sich mit dem Kohlenstoff des Bluts und es entwickelt sich zu gleicher Zeit Kohlensäure und Wärme. Lavoisier zeigte†), dass das Volumen der ausgeathmeten Kohlensäure stets kleiner als das des veränderten Sauerstoffs sei, und dass sich folglich ein Theil dieses Sauerstoffs mit dem Wasserstoff des Blutes zu Wasser verbinde. Dieses Wasser verbindet sich mit dem der Nahrungsmittel und wird theils mit der ausgeathmeten Luft, theils durch die Hautausdünstung††), theils mit verschiedenen Flüssigkeiten ausgeleert, die Respirationserscheinungen sind

---

*) *Leçons de philosophie chimique; par Dumas, page 57.*

**) *Experiments and observations on different kinds of air; London 1774.*

***) *Experiences sur la respiration des animaux et sur les changements qui arrivent à l'air en passant à leurs poumons (Mémoires de l'Academie, 1777 d. 185.*

****) *Mémoires sur la chaleur, par Lavoisier et Laplace (ibid. 1780, p 355)*

†) *Mémoires sur la respiration des animaux, par Lavoisier et Armand Séguin (ibid. 1789).*

††) *Mémoires sur la transpiration, par Lavoisier et Armand Séguin (ibid. 1790)*

mithin mit allen Lebenserscheinungen innig verknüpft, und stehen in direkter Beziehung mit der Ernährung, welche die Elemente der Verbrennung liefert, deren Heerd gewissermassen die Lungen sind.

Wohl bleiben noch mancherlei Details mit der Ansicht Lavoisiers in Einklang zu bringen übrig; es hat aber den Anschein, dass künftige Zeiten das Gebäude dieses Chemikers wohl vervollkommnen, aber nie zerstören werden.

Lavoisier und Séguin bedienten sich, um die erwähnten allgemeinen Thatsachen festzustellen, verschiedener Thiere, und sie analysirten direct die gasförmigen Produkte der Respiration. Handelte es sich darum, die gefundenen Resultate auf den Menschen anzuwenden und die numerischen Verhältnisse der verschiedenen Verluste des Körpers zu finden, so unternahmen diese Männer Versuche, deren Mühseligkeit und Sorgfältigkeit denen von Sanctorius gleichkam.

Diese neuen Versuche unterscheiden sich aber von denen von Sanctorius dadurch, dass sie nicht nur eine einzige Beziehung zwischen der Masse der Verluste des menschlichen Körpers und der Menge der Nahrungsstoffe geben, sondern dass dieselben die verschiedenen Beziehungen der ausgeathmeten Kohlensäure, des Wassers, der Lungenausdünstung und der Hautausdünstung zu den festen und flüsssigen Nahrungsstoffen und den ebenfalls festen und flüssigen Ausleerungen feststellten. Alle diese Resultate betrafen aber nur noch die Quantität; es blieb daher noch die Natur der nur quantitativ bestimmten Produkte kennen zu lernen übrig. Von diesem Gesichtspunkte aus war es nothwendig, neue Methoden der chemischen Analyse aufzustellen. Der Nachfolgern Lavoisiers lag die Aufgabe ob, in diesem Sinne die Untersuchungen fortzusetzen.

Die Erzeugung der Kohlensäure bei dem Respirationsakte ist von Neuem untersucht und als bei allen Thieren vorkommend bestätigt gefunden worden. Unter der grossen Anzahl von Chemikern, die sich mit diesen Gegenstand beschäftigten, erwähnen wir nur Davy, Spallanzani, Humboldt, Marchand*), Dumas, Regnault und Reiset.

Bei diesen Untersuchungen wurden die Respirationsprodukte

*) Dies. Journ. XXXIII, 129.

sowohl in Bezug auf die Mengen der Kohlensäure und des Wassers, als auch in Bezug auf die Menge des absorbirten Sauerstoffs und der Beziehung beider Erscheinungen zur Unterhaltung der thierischen Wärme untersucht. Die Frage hinsichtlich der Ausathmung des Stickstoffs wurde ausser allen Zweifel gesetzt, obgleich einige Physiologen dieses Phänomen geläugnet haben; es erscheint mindestens sehr wahrscheinlich, dass ein beständiger Austausch zwischen dem Stickstoff der Atmosphäre, dem der Nahrungsmittel und des Organismus stattfindet. Das sowohl bei der Respiration als auch bei der unmerklichen Transpiration der Haut und durch den Schweiss ausgeschiedene Wasser wurde ebenfalls von den Beobachtern nicht ausser Acht gelassen, sie suchten die Beziehung dieses Wassers zu dem Wasser des Harnes und dessen Einfluss auf die umgebende Luft festzustellen.

Wenn die Exhalation des Stickstoffes durch die unmerkliche Transpiration festgestellt worden ist, so bleibt kein Zweifel über die ebenfalls beträchtliche Menge dieses Elementes, das täglich in Form von Harnstoff aus dem Körper entleert wird. Die Untersuchung Lecanu's hat diesen Punkt vollständig festgestellt, ohne jedoch die Beziehung des Stickstoffs der Nahrungsmittel zu dem auf diese Weise ausgeschiedenen Stickstoff zu ermitteln. Dieselbe Bemerkung lässt sich übrigens über alle Beobachtungen machen, die bis auf den heutigen Tag in Bezug auf die Statik des Menschen angestellt wurden; man hat isolirt die verschiedenen Verluste des Körpers studirt, ohne dieselben mit der Zunahme zu vergleichen. Die alten Experimentatoren theilten die Nahrungsmittel ein in feste und flüssige, eine solche Eintheilung gibt nicht das Geringste über den Gehalt derselben an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff an. Nur Boussingault befolgte bei seinen zahlreichen, mit Thieren angestellten Versuchen eine andere Methode und bestimmte direkt durch die Elementaranalyse die Zusammensetzung der eingenommenen Nahrung und der ausgeschiedenen Produkte bei dem Pferde, der Kuh und der Turteltaube.

Ein ähnlicher Versuch wurde in Bezug auf die Pferderaçe von Valentin*) angestellt. Billig ist es auch, Liebigs nicht

*) R. Wagner Handwörterb. d. Physiologie, p. 384.

zu vergessen, der bezüglich des Menschen die vorliegende Frage zu erledigen versuchte.

Versuchsmethode.

Bei den fünf Versuchen, die den Gegenstand gegenwärtiger Abhandlung ausmachen, wurde die direkte Analyse der flüssigen und festen Nahrungsmittel und der Ausleerungen angewendet. Bei dieser Untersuchung fehlt die gleichzeitige Analyse der Produkte der Lungen- und Hauttranspiration und die Bestimmung der zum Einathmen verwendeten Luft. Bei künftigen Untersuchungen über die Statik des menschlichen Körpers wird auch dieser Punkt nicht unbeachtet bleiben. Ich glaubte aber die Resultate meiner bisherigen Untersuchungen dem Publikum nicht vorenthalten zu dürfen, da die Fortsetzung derselben jahrelang dauert und eine vielfache Variation nothwendig ist, um zu einem günstigen Resultate zu gelangen.

Ich experimentirte zweimal mit mir selbst, das eine Mal im Winter, das andere Mal im Sommer, einmal mit einem Knaben, mit einem Greis und mit einer Frau. Die Dauer eines jeden Versuches betrug fünf Tage. Diese Zeit schien mir nach vorläufigen Versuchen Resultate zu geben, die denen des Mittels einer grossen Anzahl von Tagen gleich waren.

In den Tabellen, die das Resumé der Versuche enthalten, befinden sich als unmittelbare Versuche die vier Grössen: Wasser, organische Substanz, Chlor, fixe mineralische Bestandtheile; vor allen aber alle Nahrungsstoffe und Ausleerungen. Darauf folgt das Detail der elementaren Zusammensetzung der organischen Substanz, in Bezug auf den Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Für einen jeden der fünf Versuche folgen demnach zwei Tabellen; die erste bezieht sich auf die Menge der täglich eingeführten und ausgeleerten Stoffe, die andere auf die Analyse und Details der Nahrungsmittel und Ausleerungen während der fünf Tage. Schliesslich folgt die vollständige Statik des Lebens bei einem jeden der untersuchten Fälle.

Wie auch schon im Eingange der Abhandlung angegeben worden ist, war es anfänglich die Absicht, die Rolle des Salzes in dem menschlichen Organismus zu untersuchen. In Folge dessen wurde das Chlor in den Nahrungsmitteln und in den Ausleerungen sorgfältig bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde die

Gesammtmenge des Urins, der Excremente und Proben von allen Nahrungsmitteln, bis zur Trockne verdampft, damit das Wasser bestimmt werden konnte; ein Theil des eingetrockneten Rückstandes eingeäschert und auf diese Weise die organische Substanz von den mineralischen Bestandtheilen getrennt. Ein Theil der Asche wurde in destillirtem Wasser gelöst, die Lösung mit Salpetersäure angesäuert und vermittelst einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Auf diese Weise wurde das Chlor und nicht das Chlornatrium bestimmt. In den analysirten Substanzen waren hypothetisch keine anderen Chlorüre, wenigstens in einer dem Kochsalz vergleichbaren Menge enthalten; es konnte deshalb aus einer solchen Bestimmung die Quantität des eingenommenen und des ausgeschiedenen Chlornatriums berechnet werden. Nimmt man auch an, diese Hypothese sei nicht haltbar, was der Wirklichkeit nicht entspricht, so geben die Versuche nichtsdestoweniger genau das Statische des Chlors an; diese Untersuchung ist deshalb schon nicht ohne Interesse.

I. Erster Versuch mit mir angestellt.

Alter 29 Jahr. Gewicht 47,5 Kilog.

Tabelle über die verzehrten Nahrungsmittel und über die täglichen Ausleerungen.

Datum 1847.	Mittlere Temperatur.	Barometer-stand in Millimetern.	Feste Nahrungsmittel.	Flüssige Nahrungsmittel.	Gesammtmenge.	Urin.	Excremente.	Speichel und Nasenschleim*)
			Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
29 December	— 0,05°	759,64	1307	1793	3100	1586	85	8
30 „	— 0,27°	755,07	1098	1551	2649	1104	99	10
31 „	— 0,80°	753,69	1059	1503	2562	1110	45	13
1848								
1 Januar	+ 0,40°	754,81	908	1498	2406	993	308	13
2 „	+ 0,45°	757,34	1187	1870	3057	822	171	17
Total	— 2,70	3780,55	5559	8215	13774	5615	708	61
Im Mittel täglich	— 0,54	756,11	1112	1643	2755	1123	141,6	12,2

*) Diese Auswürfe sind bei den andern Versuchen nicht beachtet worden.

Tabelle über die Ernährung während der fünf Tage.

Namen der Nahrungsmittel	Wasser.	Bei 110° getrocknete organische Substanz.	Chlor.	Fixe mineralische Bestandtheile.	Gesammtmenge der genossenen Nahrungsmittel.
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Brot	633,417	1245,357	2,940	42,286	1924
Rindfleisch	895,411	333,535	0,109	38,945	1298
Kalbfleisch	512,470	216,396	0,036	19,098	748
Kartoffeln	291,687	105,936	0,160	3,217	401
Bohnen	62,647	230,039	0,197	9,117	302
Möhren	116,838	6,235	0,037	0,890	124
Zwiebeln	55,201	6,380	Spuren	0,419	62
Weizenmehl	1,301	8,286	Spuren	0,413	10
Butter	13,663	269,755	0,042	0,540	284
Käse	34,300	93,011	0,401	4,288	132
Milch	1100,017	106,289	0,739	4,955	1212
Kaffee	955,913	22,696	0,069	4,322	983
Essig	19,601	0,366	0,001	0,032	20
Senf	36,700	7,920	0,462	0,918	46
Kochsalz 1)	—	—	33,785	22,215	56
Zucker	—	542,000	—	—	542
Trinkwasser	2011,789	0,070	0,019	0,122	2,012
Wein 2)	2178,749	336,662	0,071	4,518	2,520
Branntwein	54,257	54,716	—	0,027	109
Destill. Wasser 3)	1019,000	—	—	—	1,019
Total	9992,961	3585,649	39,068	156,322	13,774
Im Mittel täglich	1998,592	717,130	7,814	31,264	2,755

1) Salz direkt zur Würze der Speisen zugesetzt.

2) In Bezug auf den Wein und Branntwein wurde der Alkohol als Theil der getrocknet angenommenen organischen Substanz berechnet.

3) Zum Kochen der Nahrungsmittel und um das abgedampfte Wasser zu ersetzen, wurde stets destillirtes Wasser angewendet, da durch gewöhnliches Wasser eine schwer zu bestimmende Menge von Salzen eingebracht worden wäre.

Tabelle über die Ausleerungen während der fünf Tage.

Ausleerungen.	Wasser.	Getrocknete organ. Substanz.	Chlor.	Fixe mineralische Bestandtheile.	Menge der Ausleerungen.
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Urin	5357,200	185,194	24,806	47.80	5615
Excremente	531,620	146,929	0.319	29,132	708
Total	5888,820	332,123	25,125	76,932	6323
Im Mittel täglich	1177,764	66,425	5,025	15,386	1265.

Elementare Zusammensetzung der organischen Substanz der Nahrungsmittel.

Name der Nahrungsmittel.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.	Sauerstoff.	Total.
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Brot und Mehl	586,329	84,115	30,087	553,112	1253,643
Fleisch	295,623	43,390	85,974	124,944	549,931
Kartoffeln	49,176	6,468	1,695	48,597	105,936
Bohnen	107,041	16,347	9,892	96,759	230,039
Varia 1)	21,529	2,489	0,742	18,907	43,667
Zucker	228,453	34,851	—	278,696	542,000
Wein und Branntwein	206,139	50,488	—	134,751	391,378
Milch	60,585	8,716	4,677	32,311	106,289
Butter	213,106	30,752	—	25,897	269,755
Käse	62,968	8,650	6,697	14,696	93,011
Gesammtmenge	1830,949	286,266	139,764	1328,670	3585,649
Im Mittel täglich	366,189	57,253	27,953	265,734	717,129

1) Unter dem Namen Varia ist die trockene organische Substanz der Zwiebeln, Möhren, des Essigs, des Senfs, des Trinkwassers und des Kaffees verstanden, welche Substanzen nur einen kleinen Theil der Nahrung ausmachen.

Elementare Zusammensetzung der organischen Substanz der Ausleerungen:

Ausleerungen.	Kohlenstoff.	Wasserstoff	Stickstoff.	Sauerstoff.	Totalmenge.
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Urin	75,744	15,186	54,262	40,002	185,194
Excremente	76,536	11,637	14,046	44,710	146,929
Gesammtmenge	152,280	26,823	68,308	84,712	332,123
Im Mittel täglich	30,456	5,364	13,661	16,944	66,425.

Tabelle der Statik in vier und zwanzig Stunden nach dem ersten Versuch.

	Wasser.	Salze.	Chlor.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.	Sauerstoff.	Totalmenge.
	Grm	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Nahrungsmittel	1998,6	31,3	7,8	366,2	57,3	28,0	265,7	2754,9
Ausleerungen	1177,8	15,4	5,0	30,5	5,4	13,7	16,9	1264,7
Differenz	820,8	15,9	2,8	335,7	51,9	14,3	248,8	1490,2.

248,8 Grm. Sauerstoff, der sich im Ueberschusse befindet, bedarf 31,1 Wasserstoff um 279,9 Grm. Wasser zu bilden.

Die übrigbleibenden 20,8 Grm. Wasserstoff mussten der eingeathmeten Luft 166,3 Grm. Sauerstoff entziehen um 187,1 Grm. Wasser zu bilden, das von der Verbrennung der Nahrungsmittel herrührte.

Folglich beträgt das durch den Schweiss, die unmerkliche Ausdünstung und die verschiedenen Excrete der Nase und des Mundes ausgeschiedene Wasser:

	Grm.
Wasser der Nahrungsmtitel	820,8
Gebildetes Wasser	279,9
Wasser durch die Lungen erzeugt	187,1
Gesammtmenge	1287,8.

Das Verhältniss des Wassers der Transpiration zu dem der Ausleerungen ist:

$$\frac{1287,8}{1177,8} = 1,991.$$

Andererseits verlangen die 335,7 Grm. Kohlenstoff, die sich im Ueberschusse befinden, 895,2 Grm. Sauerstoff, um sich in 1230,9 Grm. Kohlensäure vermittelst der Lungen umzuwandeln. Auf diese Weise wird die Transpiration erhöht zu

	Grm.
Wasser	1287,8
Kohlensäure	1230,9
Gesammtmenge	2518,7.

Das Verhältniss der Transpiration zur Ausleerung ist:

$$\frac{2518,7}{1264,7} = 1,991.$$

Da nach den Versuchen von Dumas, Andral und Gavaret die aus den Lungen ausgeathmete Luft 4 p. C. Kohlen-

säure enthält, so setzen die 1230,9 Grm. Kohlensäure, die täglich bei dem vorstehenden Versuche erhalten wurden, 30772,5 Grm. Luft voraus, die 23691,7 Grm. Stickstoff enthalten mussten. Die 14,3 Grm., die wir im Ueberschusse finden, betragen nur 0,0006 Th. dieser Quantität.

II. Zweiter Versuch an mir selbst angestellt.

Tabelle der täglichen Consumtion und Excretion.

Daten.	Mittlere Temperatur.	Barometerstand.	Feste Nahrungsmittel.	Flüssige Nahrungsmittel.	Gesammtmenge.	Urin.	Excremente.
1848.		Millim.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
28 Juli	18,75°	760,45	700,0	1728,0	2428	1383	26,0
29 „	20,05°	759,51	699,0	1971,0	2670	775	139,0
30 „	22,55°	753,14	822,0	1492,0	2314	1049	117,0
31 „	21,00°	748,11	603,0	1732,0	2335	913	13,0
1 Aug.	18,55°	750,78	634,0	1549,0	2183	1000	82,0
Gesammtmenge	100,90°	3771,99	3458,0	8472,0	11930	5120	377,0
Im Mittel täglich	20,18°	754,40	691,6	1694,4	2386	1024	75,4

Analytische Tabelle der Consumtion während der fünf Tage.

Name der Nahrungsmittel.	Wasser.	Bei 110° getrockn. organ. Substanz.	Chlor.	Salze.	Menge der Nahrungsmittel.
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Brot	439,183	863,472	2,032	29,313	1334
Gekochtes Rindfleisch	186,176	138,474	0,297	9,053	334
Rinderbraten	148,294	55,238	0,019	6,449	210
Kalbsbraten	122,373	84,949	0,059	6,619	214
Kartoffeln	320,056	116,239	0,178	3,527	440
Bohnen	88,577	325,254	0,278	12,891	427
Butter	5,196	102,583	0,016	0,205	108
Käse	51,188	138,814	0,599	6,399	197
Milch	511,184	49,323	0,324	2,169	563
Kaffee	786,121	12,202	0,031	2,646	801
Senf	10,372	2,238	0,131	0,259	13
Fleischbrühe	928,649	84,156	5,375	10,820	1029
Kochsalz	—	—	6,638	4,362	11
Zucker	—	208,000	—	—	208
Trinkwasser	2895,692	0,103	0,029	0,176	2896
Wein	2719,104	420,141	0,094	5,661	3145
Gesammtmenge	9212,165	2601,186	16,100	100,549	11930
Im Mittel täglich	1842,433	520,237	3,220	20,110	2386.

Analytische Tabelle der Ausleerungen während der fünf Tage.

Ausleerungen	Wasser.	Organische Substanz.	Chlor.	Salze.	Quantität der Excremente
Urin	4890,200	167,752	18,804	43,244	5120,0
Excremente	274,090	85,302	0,109	17,499	377,0
Gesammtmenge	5164,290	253,054	18,913	60,743	5497,0
Im Mittel täglich	1032,858	50,611	3,783	12,148	1099,4.

Elementare Zusammensetzung der organischen Substanz der Nahrungsmittel.

Namen der Nahrungsmittel.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.	Sauerstoff.	Total.
Brot	404,105	57,853	20,723	380,791	863,472
Fleisch und Bouillon	196,465	28,699	56,854	80,799	362,817
Kartoffeln	53,354	7,091	1,860	53,934	116,239
Bohnen	151,243	23,093	13,986	136,932	325,254
Varia	7,170	0,829	0,247	6,297	14,543
Zucker	87,672	13,374	—	106,954	208,000
Wein	221,288	54,198	—	144,755	420,141
Milch	28,114	4,044	2,170	14,995	49,323
Butter	81,041	11,694	–	9,848	102,583
Käse	93,977	12,910	9,995	21,932	138,814
Total	1324,429	213,785	105,835	957,137	2601,186
Im Mittel täglich	264,886	42,757	21,167	191,427	520,237.

Elementare Zusammensetzung der organischen Substanz der Ausleerungen.

Ausleerungen.	Kohlenstoff	Wasserstoff.	Stickstoff.	Sauerstoff.	Gesammtmenge.
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Urin	68,611	13,756	49,151	36,234	167,752
Excremente	44,434	6,756	6,227	27,885	85,302
Total	113,045	20,512	55,378	64,119	253,054
Im Mittel täglich	22,609	4,102	11,076	12,824	50,611.

Tabelle der menschlichen Statik in vier und zwanzig Stunden nach dem zweiten Versuche.

	Wasser.	Salze.	Chlor.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.	Sauerstoff.	Total.
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Nahrungsmittel	1842,4	20,1	3,2	264,9	42,8	21,2	191,14	2386,0
Ausleerungen	1032,9	12,1	3,8	22,6	4,1	11,1	12,18	1099,4
Differenz	809,5	8,0	— 0,6	242,3	38,7	10,1	178,96	1286,6.

Die 178,6 Grm. Sauerstoff, die sich in den Nahrungsmitteln in Bezug auf die Ausleerungen im Ueberschusse befinden, erfordern 22,3 Grm. Wasserstoff, um 200,9 Grm. Wasser zu bilden.

Es bleiben 16,4 Grn. Wasserstoff, die der atmosphärischen Luft 131,2 Grm. Sauerstoff entziehen mussten, um 147,6 Grm. Wasser zu bilden, das von der Verbrennung der Nahrungsmittel herrührt.

In Folge dessen ist das durch den Schweiss und die Transpiration ausgeschiedene Wasser erhöht worden durch

	Grm.
Masse der Nahrungsmittel	809,5
Gebildetes Wasser	200,9
Wasser aus den Lungen	147,6
	1158,0.

Das Verhältniss des Transpirationswassers zum Wasser der Ausleerungen ist gleich

$$\frac{1158{,}0}{1032{,}9} = 1{,}122.$$

Andererseits brauchen die 242,3 Grm. Kohlenstoff, die sich in den Nahrungsmitteln mehr als in den Ausleerungen befinden, 646,1 Grm. Sauerstoff, um durch den Athmungsprocess 888,4 Grm. Kohlensäure zu bilden.

Auf diese Weise steigert sich die Transpiration auf

	Grm.
Wasser	1158,0
Kohlensäure	888,4
	2046,4.

Das Verhältniss der Transpirationen zu den Ausleerungen ist gleich

$$\frac{2046{,}4}{1099{,}4} = 1{,}861.$$

Nimmt man an, dass die aus den Lungen ausströmende Luft 4 p. C. Kohlensäure enthält, so verlangen die täglich bei dem Versuche ausgeathmeten 888,4 Grm. Kohlensäure 22210 Grm. Luft, in denen 17099 Grm. Stickstoff enthalten sind. Die 10,1 Grm. Stickstoff, die wir im Ueberschusse in den Nahrungsmitteln in Bezug auf die Ausleerungen finden, betragen nur 0,00059 dieser Menge.

III. Dritter Versuch mit einem meiner Söhne angestellt.

Alter 6 Jahr und einige Wochen. Gew. 15 Kilogrm.

Tabelle der Consumtion und der täglichen Ausleerungen.

Daten 1848.	Mittlere Temperatur.	Barometerstand.	Feste Nahrung.	Flüssige Nahrung.	Gesammtmenge.	Urin.	Excremente.
		Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
18. Februar	+ 3,20°	764,98	512,0	768,0	1280,0	430,0	82
19. "	+ 1,95°	754,82	323,0	883,0	1206,0	326,0	83
20. "	+ 3,50°	741,95	448,0	1097,0	1545,0	634,0	61
21. "	+ 4,95°	752,94	458,0	1206,0	1664,0	830,0	40
22. "	+ 7,55°	744,99	461,0	825,0	1286,0	383,0	154
Gesammtmenge	21,15°	3759,68	2202,0	4779,0	6981,0	2603,0	420
Im Mittel täglich	4,23°	751,94	440,4	955,8	1396,2	520,6	84.

Analytische Tabelle der Consumtion während der fünf Tage.

Namen der Nahrungsmittel.	Wasser.	Bei 110° getrockn. organ. Substanz.	Chlor.	Salze.	Menge der Nahrungsmittel.
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Brot	233,416	459,918	1,080	14,586	709,0
Rinderbraten	118,635	44,191	0,015	5,159	168,0
Rindfleisch	36,326	20,455	0,118	1,101	58,0
Kalbsbraten	68,512	28,858	0,048	2,582	100,0
Kartoffeln	165,120	59,969	0,091	1,820	227,0
Bisquit	1,846	8,614	0,014	0,526	11,0
Rahm	136,907	58,398	0,024	1,671	197,0
Butter	4,330	85,486	0,013	0,171	90,0
Käse	17,149	46,506	0,201	2,144	66,0
Bouillon	598,344	37,613	5,132	7,911	649,0
Milch	418,263	44,087	0,173	2,477	465,0
Kaffee	184,456	10,709	0,005	0,830	196,0
Zucker	—	446,000	—	—	446,0
Eingemachte Früchte	27,756	106,749	Spuren	2,495	137,0
Salz	—	—	2,426	1,594	4,0
Senf	2,394	0,517	0,030	0,059	3,0
Trinkwasser	2549,730	0,090	0,026	0,154	2550,0
Wein	702,445	120,899	0,027	1,629	905,0
Total	5345,629	1579,059	9,423	46,909	6981,0
Im Mittel täglich	1069,126	315,812	1,885	9,382	1396,2.

Analytische Tabelle der Ausleerungen während der fünf Tage

Ausleerungen.	Wasser.	Organische Substanz.	Chlor.	Salze.	Quantität der Ausleerungen.
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Urin	2524,000	53,267	9,703	16,030	2603,0
Excremente	311,980	93,692	0,118	14,210	420,0
Total	2835,980	146,959	9,821	30,240	3023,0
Im Mittel täglich	567,196	29,392	1,964	6,048	604,6.

Elementare Zusammensetzung der organischen Substanz der Nahrungsmittel.

Namen der Nahrungsmittel.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.	Sauerstoff.	Gesammtmenge.
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Brot und Rahm	246,603	35,304	12,646	232,377	526,930
Fleisch u. Bouillon	71,000	10,371	20,546	29,200	131,117
Kartoffeln	27,526	3,658	0,959	27,826	59,969
Zucker u. Eingemachtes	232,984	35,542	—	284,223	552,749
Wein	63,678	15,596	—	41,625	120,899
Milch	25,130	3,615	1,940	13,402	44,087
Butter	67,534	9,745	—	8,207	85,486
Käse	31,485	4,325	3,348	7,348	46,506
Varia	5,579	0,645	0,192	4,900	11,316
Total	771,519	118,801	39,631	649,108	1579,059
Im Mittel täglich	154,304	23,760	7,926	129,822	315,812.

Elementare Zusammensetzung der organischen Substanz der Ausleerungen.

Ausleerungen.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.	Sauerstoff.	Gesammtmenge.
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Urin	21,786	4,368	15,607	11,506	53,267
Excremente	48,848	7,420	8,957	28,511	93,692
Total	70,590	11,788	24,564	40,017	146,959
Im Mittel täglich	14,118	2,358	4,913	8,003	29,392.

Tabelle der menschlichen Statik in vier und zwanzig Stunden nach dem dritten Versuche.

	Wasser.	Salze.	Chlor.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.	Sauerstoff.	Gesammtmenge.
	Grm	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm	Grm.	Grm.
Nahrungsmittel	1069,1	9,4	1,9	154,3	23,8	7,9	129,8	1396,2
Ausleerungen	567,2	6,1	1,9	14,1	2,4	4,9	8,0	604,2
Differenz	501,9	3,3	0,0	140,0	21,4	3,0	121,8	791,6.

Die 121,8 Grm. Sauerstoff, die sich im Ueberschuss in den Nahrungsmitteln vorfinden, erfordern 15,2 Grm. Wasserstoff um 137 Grm. Wasser zu bilden.

Es bleiben 6,2 Grm. Wasserstoff, die aus der eingeathmeten Luft 49,6 Sauerstoff aufnehmen mussten, um 55,8 Grm. Wasser bilden zu können.

Das durch den Schweiss und die unmerkliche Ausdünstung ausgeschiedene Wasser ist daher gestiegen auf:

	Grm.
Wasser der Nahrungsmittel	501,9
Gebildetes Wasser	137,0
Wasser durch die Lungen erzeugt	55,8
Gesammtmenge	694,7.

Das Verhältniss des Transpirationswassers zu dem Wasser der Ausleerungen ist gleich:

$$\frac{694,7}{567,2} = 1,225.$$

Andererseits erfordern die 140,2 Grm. Kohlenstoff, die sich im Ueberschusse in den Nahrungsmitteln finden 373,8 Grm. Sauerstoff, um 514 Grm. Kohlensäure durch den Athmungsprocess zu erzeugen.

Die Transpiration ist daher gestiegen auf:

	Grm.
Wasser	694,7
Kohlensäure	514,0
Gesammtmenge	1208,0.

Das Verhältniss der Transpiration zu den Ausleerungen ist:

$$\frac{1208}{604,6} = 1,997.$$

Nimmt man an, dass die aus den Lungen ausströmende Luft 4 p. C. Kohlensäure enthält, so verlangen die 514 Grm. dieser täglich ausgeathmeten Säure 10350 Grm. Luft, welche 7968,5 Grm. Stickstoff enthalten. Die im Ueberschusse enthaltenen 3 Grm. Stickstoff betragen nur 0,0004 dieser Menge.

IV. Vierter Versuch mit dem Laboratoriumaufwärter Henri angestellt.

Alter 59 Jahr. Gew. 58,7 Kilogrm.

Tabelle der täglichen Consumtion und der täglichen Ausleerungen.

Datum. 1848.	Mittlere Temperatur.	Barometerstand. Millim.	Feste Nahrungsmittel. Grm.	Flüssige Nahrungsmittel. Grm.	Gesammtmenge. Grm.	Urin. Grm.	Excremente. Grm.
14. März	+ 5,90°	749,49	957	1622	2597	1936	—
15. "	+ 6,65°	750,70	1006	1664	2670	2841	—
16. "	+ 7,25°	744,61	919	1610	2529	1453	342,0
17. "	+ 6,80°	743,58	939	1721	2660	2165	259,0
18. "	+ 5,00°	741,15	1068	2029	3097	541	277,0
Gesammtmenge	31,60°	3729,53	4907	8646	13553	8936	878,0
Im Mittel täglich	6,32°	745,91	981	1729	2710	1787	175,6

Analytische Tabelle der Consumtion während der fünf Tage.

Name d. Nahrungsmittel.	Wasser.	Bei 110° getrockn. organ. Substanz.	Chlor.	Salze.	Menge der Nahrungsmittel.
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Brot	1163,460	2287,470	5,382	77,688	3534,0
Rindfleisch	1057,122	393,769	0,135	45,974	1497,0
Käse	60,023	162,772	0,702	7,503	231,0
Milch	1710,817	167,605	0,801	8,777	1888,0
Kaffee	711,988	35,427	0,058	4,527	752,0
Kochsalz	—	—	12,671	8,329	21,0
Trinkwasser	2435,744	0,085	0,025	0,146	2436,0
Wein	1054,816	163,113	0,043	3,028	1221,0
Zucker	—	157,000	—	—	1816,0
Destillirtes Wasser	1816,000	—	—	—	157,0
Gesammtmenge	10009,970	3367,241	19,817	155,972	13553,0
Im Mittel täglich	2001,994	673,448	3,968	31,194	2710,6.

Analytische Tabelle der Ausleerungen während der fünf Tage.

Ausleerungen.	Wasser.	Bei 110° getrockn. organ. Substanz.	Chlor.	Salze.	Menge d. Ausleerungen.
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Urin	8615,200	259,723	16,772	44,305	8936,0
Excremente	713,341	132,301	0,383	31,975	878,0
Gesammtmenge	9328,541	392,024	17,155	76,280	9814,0
Im Mittel täglich	1865,708	78,405	3,431	15,256	1962,8.

Elementare Zusammensetzung der organischen Substanz der Nahrungsmittel.

Name d. Nahrungsmittel.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.	Sauerstoff.	Gesammtmenge.
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Brot	1070,536	153,261	54,899	1008,774	2287,470
Fleisch	213,226	31,147	61,704	88,692	393,769
Milch	95,535	13,744	7,375	50,951	167,605
Käse	110,197	15,138	11,720	25,717	162,772
Wein	85,912	21,042	—	56,159	163,113
Zucker	66,176	10,095	—	80,729	157,000
Varia	17,507	2,024	0,604	15,377	35,512
Total	1659,089	246,451	136,302	1325,399	3367,241
Im Mittel täglich	331,818	49,290	27,260	265,080	673,448.

Elementare Zusammensetzung der organischen Substanz der Ausleerungen.

Ausleerungen.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.	Sauerstoff.	Totalmenge.
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Urin	106,227	21,297	76,099	56,100	259,723
Excremente	68,916	10,478	12,648	40,259	132,301
Total	175,143	31,775	88,747	96,359	392,024
Im Mittel täglich	35,029	6,355	17,749	19,272	78,405.

Tabelle der menschlichen Statik in vier und zwanzig Stunden, dem vierten Versuch zufolge.

	Wasser.	Salze.	Chlor.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.	Sauerstoff.	Total.
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Nahrungsmittel	2002,0	31,2	4,0	331,8	49,3	27,3	265,1	2710,7
Ausleerungen	1865,7	15,3	3,4	35,0	6,4	17,7	19,3	1962,8
Differenz	136,3	15,9	0,6	296,0	42,9	9,6	245,8	747,0.

Die 245,8 Grm. Sauerstoff, die sich in den Nahrungsmitteln im Ueberschusse in Bezug auf die Ausleerungen finden, verlangen 30,7 Grm. Wasserstoff um 276,5 Grm. Wasser in den Nahrungsmitteln zu bilden.

Es bleiben 12,2 Grm. Wasserstoff übrig, die der eingeathmeten Luft 97,6 Grm. Sauerstoff entziehen mussten, um 109,8 Grm. Wasser, von der Verbrennung der Nahrungsmittel herrührend, zu bilden.

Folglich ist das durch den Schweiss und die Transpiration ausgeschiedene Wasser gesteigert worden auf:

	Grm.
Wasser der Nahrungsmittel	136,3
Gebildetes Wasser	276,5
Wasser durch die Lungen gebildet	109,8
Im Ganzen	522,6.

Das Verhältniss des Transpirationswassers zu dem Wasser der Ausleerungen ist gleich

$$\frac{522,6}{1865,7} = 0,280.$$

Andererseits verlangen die 296,8 Grm. Kohlenstoff, die sich im Ueberschusse in den Nahrungsmitteln befinden 791,5 Sauerstoff, um 1088,3 Kohlensäure durch den Athmungsprocess zu bilden.

Auf diese Weise beläuft sich die Transpiration auf:

	Grm.
Wasser	522,6
Kohlensäure	1088,3
	1610,9.

Verhältniss der Transpiration zu der Ausleerung:

$$\frac{1610,9}{1865,7} = 0,863.$$

Nimmt man an, dass die aus den Lungen ausströmende Luft 4 p. C. Kohlensäure enthält, so verlangen die täglich bei diesem Versuche ausgeathmeten 1088,3 Grm. Kohlensäure 27207,5 Grm. Luft, die 20947,1 Grm. Stickstoff enthalten. Die 9,6 Grm. Stickstoff, die wir im Ueberschusse in den Nahrungsmitteln finden, sind nur 0,00054 dieser Menge.

V. Fünfter Versuch mit Fräulein V. angestellt.

Alter 32 Jahre. Gew. 61,2 Kilogrm.

Tabelle der täglichen Consumtion und der täglichen Ausleerungen.

Datum. 1848.	Mittlere Temperatur.	Mittlerer Barometerstand.	Feste Nahrungsmittel.	Flüssige Nahrungsmittel.	Gesammtmenge.	Urin.	Excremente*).
		Millimeter.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
26. Mai	17,3°	756,82	959,0	1155,0	2114,0	1013,0	—
27. „	17,7°	757,47	863,0	1477,0	2340,0	780,0	—
28. „	16,0°	756,70	841,0	1606,0	2447,0	1154,0	93,0
29. „	16,5°	755,90	802,0	1524,0	2326,0	1474,0	—
30. „	18,75°	758,03	1054,0	1417,0	2471,0	1361,0	83,0
Gesammtmenge	86,25°	3784,92	4519,0	7179,0	11698,0	5782,0	176,0
Im Mittel täglich	17,25°	756,98	903,8	1435,8	2339,6	1156,4	35,2.

*) Des seltenen Stuhlganges wegen wurde am fünften Tage ein Klystier aus warmem Wasser angewendet, dessen Wasser in Abzug gebracht wurde.

Analytische Tabelle der Consumtion während der fünf Tage.

Name d. Nahrungsmittel.	Wasser.	Bei 110° getrockn. organ. Substanz.	Chlor.	Salze.	Menge der Nahrungsmittel.
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Brot	673,582	1324,325	3,116	44,977	2046,0
Rindfleisch	220,322	82,068	0,028	9,582	312,0
Rostbeef	78,405	103,446	0,936	8,213	191,0
Rinderbraten	180,723	86,214	0,058	7,005	274,0
Kalbsbraten	99,500	69,070	0,047	5,383	174,0
Schinken	24,959	35,963	0,783	1,295	63,0
Kartoffeln	659,024	239,347	0,363	7,266	906,0
Erbsen	429,820	110,842	0,098	4,240	545,0
Sallat	225,076	7,605	0,028	1,291	234,0
Petersilie	10,656	8,348	0,030	0,966	20,0
Käse	43,913	119,084	0,514	5,489	169,0
Butter	6,880	135,827	0,021	0,272	143,0
Milch	273,915	55,213	0,188	1,684	331,0
Bouillon	521,194	8,911	3,364	4,531	538,0
Senf	11,170	2,410	0,141	0,279	14,0
Zucker	—	146,000	—	—	146,0
Kochsalz	—	—	16,292	10,708	27,0
Trinkwasser	3266,573	0,142	0,041	0,244	3267,0
Wein	1943,576	300,310	0,067	4,047	2248,0
Essig	17,61	0,329	0,001	0,029	18,0
Oel	—	32,000	—	—	32,0
Totalmenge	8686,929	2867,454	26,116	117,501	11698,0
Im Mittel täglich	1737,386	573,491	5,223	23,500	2339,0.

Analytische Tabelle der Ausleerungen während der fünf Tage.

Ausleerungen.	Wasser.	Bei 110° getrockn. organ. Substanz.	Chlor.	Salze.	Menge d. Ausleerungen.
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Urin	5562,000	170,468	15,613	33,919	5782,0
Excremente	129,100	40,635	0,157	6,108	176,0
Gesammtmenge	5691,100	211,103	15,770	40,027	5958,0
Im Mittel täglich	1138,220	42,221	3,154	8,005	1191,6.

Elementare Zusammensetzung der organischen Substanz der Nahrungsmittel.

Nahrungsmittel.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.	Sauerstoff.	Gesammtmenge.
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Brot	619,784	88,730	31,784	584,027	1324,325
Fleisch und Bouillon	208,841	30,507	60,435	85,889	385,672
Milch	31,471	4,528	2,429	16,785	55,213
Käse	80,620	11,075	8,574	18,815	119,084
Butter	107,303	15,484	—	13,040	135,827
Kartoffeln	109,860	14,600	3,830	111,057	239,347
Erbsen	51,541	7,869	4,766	46,666	110,842
Wein	158,173	38,740	—	103,397	300,314
Zucker	61,539	9,388	—	75,073	146,000
Oel	25,280	3,648	—	3,072	32,000
Varia	9,285	1,074	0,320	8,155	18,834
Gesammtmenge	1463,697	225,643	112,138	1065,976	2687,454
Im Mittel täglich	292,739	45,129	22,428	213,195	573,491.

Elementare Zusammensetzung der organischen Substanz der Ausleerungen.

Ausleerungen.	Kohlenstoff	Wasserstoff.	Stickstoff.	Sauerstoff.	Gesammtmenge.
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Urin	69,721	13,979	49,947	36,821	170,468
Excremente	21,167	3,218	3,885	12,365	40,635
Gesammtmenge	90,888	17,197	53,832	49,186	211,103
Im Mittel täglich	18,179	3,439	10,766	9,837	42,221.

Tabelle der menschlichen Statik in vier und zwanzig Stunden, dem fünften Versuch zufolge.

	Wasser.	Salz.	Chlor.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.	Sauerstoff.	Gesammtmenge.
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Nahrungsmittel	1737,4	23,5	5,2	292,8	45,1	22,4	213,2	2339,6
Ausleerungen	1138,2	8,0	3,2	18,2	3,4	10,8	9,8	1191,6
Differenz	599,2	15,5	2,0	274,6	41,7	11,6	203,4	1148,0.

Die 203,4 Grm. Sauerstoff, die sich im Ueberschuss in den Nahrungsmitteln vorfinden, erfordern 22,4 Grm. Wasserstoff, um 225,8 Grm. Wasser zu bilden.

Es bleiben 29,3 Grm. Wasserstoff, die der eingeathmeten Luft 154,4 Grm. Sauerstoff entziehen mussten, um 173,7 Grm. von der Verbrennung der Nahrungsmittel herrührendes Wasser zu bilden.

Das durch den Schweiss, die unmerkliche Transpiration und die verschiedenen Excrete ausgeschiedene Wasser ist daher gesteigert worden auf

Wasser der Nahrungsmittel	5,992
Gebildetes Wasser	225,8
Wasser durch die Lungen erzeugt	173,7
Gesammtmenge	998,7.

Das Verhältniss des Transpirationswassers zum Wasser der Ausleerungen ist gleich

$$\frac{998,7}{1138,2} = 0,877$$

Andererseits verlangen die 274,6 Grm. Kohlenstoff, die sich in den Nahrungsmitteln im Ueberschusse finden 732,3 Grm. Sauerstoff, um durch die Thätigkeit der Lungen 1006,9 Grm. Kohlensäure zu bilden.

Die Transpiration steigert sich deshalb auf

Wasser	998,7
Kohlensäure	1006,9
Gesammtmenge	2005,6.

Verhältniss der Transpiration zu den Ausleerungen

$$\frac{2005,6}{1191,6} = 1,683$$

Nimmt man an, dass die aus den Lungen ausgeathmete Luft 4 p. C. Kohlensäure enthalte, so setzen die 1006,9 Grm. dieser ausgeathmeten Säure 25140 Grm. Luft voraus, die 19355,3 Grm. Stickstoff enthalten. Die 11,6 Grm. Stickstoff, die sich im Ueberschusse in den Nahrungsmittel befinden, betragen nur 0,00059 dieser Menge.

Schlüsse.

Indem wir nach einander ein jedes der die Nahrungsmittel und die Ausleerungen bildenden Elemente betrachten, lassen sich aus den vorstehenden Versuchen folgende Schlüsse ziehen.

1. Kohlenstoff. Die Mengen des in den Nahrungsmitteln und den Ausleerungen enthaltenen Kohlenstoffes betragen täglich im Mittel:

Nummer des Versuchs.	Kohlenstoff der Nahrungsmittel.	Kohlenstoff des Urins.	Kohlenstoff der Excremente.	Kohlenstoff der Ausleerungen.	Kohlenstoff der Ausdünstung.	Menge des in einer Stunde verbrannten Kohlenstoffs.
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
I. An mir im Winter (29 Jahre alt)	366,2	15,2	15,3	30,5	335,7	13,2
II. An mir im Sommer	264,9	13,7	8,9	22,6	242,3	10,1
III. An einem Kinde (6 Jahre alt)	154,3	4,4	9,7	14,1	140,2	5,8
IV. An einem Manne (59 Jahre alt)	331,8	21,2	13,6	35,0	296,8	12,3
V. An einer Frau (32 Jahre alt)	292,8	14,0	4,2	18,2	274,9	11,4.

Die in dieser Tabelle enthaltenen Resultate sind mit denen übereinstimmend, die von den Beobachtern durch direkte Analyse und Bestimmung der Respirationsprodukte, namentlich von Andral und Gavarret erhalten wurden. Diese Resultate zeigen eine nicht unbedeutende Verminderung des stündlich verbrannten Kohlenstoffs, die zu der Zunahme der äusseren Temperatur in einem gewissen Verhältnisse steht. Wenn die äussere mittlere Temperatur — 0,54° betrug, so verbrannte ich durch die Respiration 13,2 Grm. Kohlenstoff in der Stunde; bei einer mittleren Temperatur von 20,18°, betrug die Menge des verbrannten Kohlenstoffs nur 10,1 Grm. Dieses Faktum ist leicht zu begreifen, da bei Zunahme der äusseren Temperatur der Verlust der thierischen Wärme weit weniger beträchtlich war, und sich folglich die Consumtion des Kohlenstoffs beträchtlich vermindert haben musste. Zu ähnlichen Resultaten muss man gelangen, wenn man die in einem warmen Lande erhaltenen Resultate mit denen eines kalten Landes vergleicht. Diese Beobachtung hängt übrigens eng mit der Ausdehnung der Luft zusammen, wo es entschieden ist, dass bei einer gleichen Anzahl von Einathmungen, weniger Sauerstoff von den Lungen absorbirt wird, wenn die äussere Temperatur gesteigert ist. Ein gleiches Resultat wurde von Letellier bei einigen warmblütigen Thieren erhalten.

2. *Stickstoff.* Die folgende Tabelle giebt die bei fünf Versuchen bezüglich der Consumtion des Stickstoffes während eines Zeitraumes von vier und zwanzig Stunden erhaltenen Resultate.

	Stickstoff				
Nummer des Versuchs.	der Nahrungsmittel.	des Urins.	der Excremente.	der Ausleerungen.	der Ausdünstung.
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
I.	28,0	10,9	2,8	13,7	14,3
II.	21,2	9,8	1,3	11,1	10,1
III.	7,9	3,1	1,8	4,9	3,0
IV.	27,3	15,2	2,5	17,7	9,6
V.	22,4	10,0	0,8	10,8	11,6

Aus diesen fünf Versuchen folgt, dass stets eine gewisse Quantität Stickstoff ausgeathmet wurde, die ein Drittheil oder die Hälfte des eingeathmeten Stickstoffs beträgt. Dieses Resultat stimmt mit dem überein, das Boussingault bei seiner Unter-

suchung über die Frage, ob die Kräuter- und Körnerfresser Stickstoff aus der atmosphärischen Luft aufnehmen, erhielt. Es stimmt ferner mit dem von Dulong und Despretz erhaltenen überein, so dass wir den Schluss ziehen können, dass Thiere täglich Stickstoff ausathmen; die Menge des ausgeathmeten Stickstoffs ist aber keineswegs der Menge der Kohlensäure vergleichbar. Nachstehende Tabelle giebt die Verhältnisse beider an:

Nummer. des Versuchs.	In 24 Stunden ausgeathmete Kohlensäure.	In 24 Stunden ausgeathmeter Stickstoff.	Verhältniss des Stickstoffs zur Kohlensäure.
I.	1230,9	14,3	0,012
II.	888,4	10,1	0,012
III.	514,0	3,0	0,006
IV.	1088,3	9,6	0,009
V.	1006,9	11,6	0,012
		Im Mittel	0,0102

Die ausgeathmete Menge des Stickstoffs beträgt demnach nur den hundertsten Theil von der Menge der ausgeathmeten Kohlensäure. Dieses Resultat ist mit den neuen Untersuchungen von Regnault und Reiset über die Respiration im Einklange. Diese beiden Physiker, die durch die Vorzüglichkeit ihrer Methode der Wahrheit sehr nahe kommende Zahlen erhalten mussten, fanden nur ein sehr schwaches Verhältniss. Es ist indess zu bemerken, dass ihre Versuche nicht an Menschen angestellt wurden.

3. *Wasserstoff und Sauerstoff.* Wasserstoff und Sauerstoff (das Wasser nicht mit einbegriffen) können bei der Vergleichung zwischen Nahrung, Ausleerung und Respiration nicht von einander getrennt werden. Beide Gase finden sich jedoch nicht in dem zur Wasserbildung erforderlichen Verhältnisse. Sowohl in den Nahrungsmitteln, als auch in den Excrementen und dem Urin findet sich ein Ueberschuss an Wasserstoff; dieser Ueberschuss ist aber in den Nahrungsmitteln grösser als in den Ausleerungen, d. h. sowohl in dem Urin als auch in den Excrementen findet sich in Bezug auf den Sauerstoff eine grössere Menge Wasserstoff, als in den Nahrungsmitteln. Drückt man durch die Zahl 100 die Menge des Sauerstoffs aus, so wird die des Wasserstoffs im Mittel folgendergestalt ausgedrückt:

In den Nahrungsmitteln	20,4
In den Excrementen	25,9
In dem Urin	38,0
In den Ausleerungen	31,9

Daraus lässt sich der Schluss ziehen, dass ein Theil des Wasserstoffs der Nahrungsmittel durch den Sauerstoff der Respiration verbrannt wird, dass aber dieser Antheil geringer als derjenige ist, welcher die zur Wasserbildung nothwendige Menge Wasserstoff übersteigt. Die beiden folgenden Tabellen geben die von mir bei fünf Versuchen erhaltenen Resultate für die Dauer von vier und zwanzig Stunden.

Nummer des Versuchs.	der Nahrungsmittel.	des Urins.	der Excremente.	der Ausleerungen.	der Ausdünstung.
	Wasserstoff.				
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Crm.
I.	57,3	3,0	2,4	5,4	51,9
II.	42,8	2,8	1,3	4,1	38,7
III.	23,8	0,9	1,5	2,4	21,4
IV.	49,3	4,3	2,1	6,4	42,9
V.	45,1	2,8	0,6	3,4	41,7
	Sauerstoff.				
I.	265,1	8,0	8,9	16,9	248,8
II.	191,4	7,2	5,6	12,8	178,6
III.	129,8	2,3	5,7	8,0	121,8
IV.	265,1	11,2	8,1	19,3	245,8
V.	213,2	7,8	2,0	9,8	203,4.

Aus den Sauerstoffmengen, die sich in den Nahrungsmitteln im Ueberschusse fanden, lässt sich leicht die Menge des Wasserstoffs berechnen, die bei ihrer Verbindung mit dem Sauerstoff des Organismus nothwendig war, um Wasser zu bilden; daraus berechnet man dann die Menge des bei der Respiration verbrannten Wasserstoffs. Diese Berechnung giebt:

Nummer. des Versuchs.	Sauerstoff des Organismus.	Zur Wasserbildung nothwendiger Wasserstoff.	In 24 St. durch den Sauerstoff der Respiration verbrannter Wasserstoff.
	Grm.	Grm.	Grm.
I.	248,8	31,1	20,8
II.	178,6	22,3	16,4
III.	121,8	15,2	6,2
IV.	245,8	30,7	12,2
V.	203,4	25,4	16,3

Es lässt sich nicht gut denken, dass diese Menge Wasserstoff, die bei der Respiration beständig verbrannt wird, durch eine aequivalente Menge Kohlenstoff ersetzt werden könne, denn für die Functionen des Organismus kann es keineswegs gleichgültig sein, ob sich Wasser oder Kohlensäure entwickelt. Diese Substitution eines Elementes durch ein anderes kann aber bis zu einem gewissen Grade stattfinden, mindestens deutet das Va-

riiren des Verhältnisses des wirklichen verbrannten Kohlenstoffes zu der dem consumirten Wasserstoff äquivalenten Kohlenstoffmenge darauf hin. Dieses Variiren ist in folgenden Zahlen ausgedrückt:

Nummer des Versuchs.	Kohlenstoff als Aequivalent des in 24 Stunden verbrannten Wasserstoffes.	Verhältniss des consumirten Kohlenstoffs zu dem Wasserstoffäquivalente.
I.	124,8	2,689
II.	89,4	2,462
III.	37,2	3,768
IV.	73,2	4,054
V.	97,8	2,808.

Es ist von grosser Wichtigkeit, die Menge der Wärme zu kennen, die nothwendig ist, um die Temperatur des Körpers constant zu erhalten. Nimmt man an, dass der überschüssige Wasserstoff, der mit dem Sauerstoff Wasser zu bilden fähig ist, allein mit dem consumirten Kohlenstoff Wärme erzeugt, und das ferner der Kohlenstoff und der Wasserstoff der Nahrungsmittel nicht schon theilweise verbrannt sei, so erhält man folgende Tabelle, in welcher vorausgesetzt ist, dass das Wärmevermögen des Kohlenstoffs = 7200 und das des Wasserstoffs = 34600 sei:

Nummer des Versuchs.	In 24 St. entwickelte Wärme.	In 24 St. auf ein Kilogramm des menschlichen Körpers entwickelte Wärme.	Aeussere mittlere Temperatur während des Versuches.
I.	3136720	66036	— 0,54°
II.	2312000	48637	+ 20,18°
III.	1223960	81597	+ 4,23°
IV.	2559080	43595	+ 6,52°
V.	2541100	41521	+ 7,25°

Lässt man das Resultat des Versuches No. III unberücksichtigt, so sieht man, dass man zur Unterhaltung der Temperatur des Körpers um so weniger Wärme braucht, je gesteigerter die Temperatur der umgebenden Luft ist. In Bezug auf die hohe Zahl des Versuches No III ist zu bemerken, dass der Versuch mit einem Kinde angestellt wurde, und deshalb mit den andern Grössen unserer Berechnung nicht verglichen werden kann. Dieser Versuch scheint nur zu beweisen, dass die Kinder eine grössere Wärmeentwickelung als die Erwachsenen brauchen. Ueber den Mangel an absoluter Uebereinstimmung in den Zahlen vorstehender Tabelle ist zu bemerken, dass ich, um absichtlich nicht das geringste in den Bedingungen, an welche

die dem Versuch unterworfenen Personen gewöhnt waren, zu verändern, keine Vorsichtsmassregel zur Erzeugung einer gleichen Bekleidung, und eines gleichen hygrometrischen Zustandes der Luft anwendete. Die Wärmestrahlung und die Wasserverdunstung gingen mithin nicht unter vergleichbaren Umständen vor sich. Deshalb mussten die Zahlen, welche den Werth der täglich entwickelten Wärme ausdrücken, Differenzen zeigen, welche mit der umgebenden Temperatur in keinem Verhältniss stehen. Wir werden übrigens diese Differenzen sich vermindern sehen, wenn wir die Wasserverdunstung und die der Luft durch die Respiration und durch die Masse der Nahrungsmittel und der Ausleerungen entzogene Wärme in Anschlag bringen.

4. *Wasser*. Die Wassermasse, welche täglich durch den menschlichen Körper hindurchgeht, ist sehr beträchtlich; sie spielt unbestreitbar bei den meisten der Lebensfunktionen eine wichtige Rolle. Man hat sich mit diesem Gegenstande mit vieler Sorgfalt beschäftigt, und es würde wohl hier überflüssig sein, sich dabei aufzuhalten, wenn nicht unsere Versuche diese Erscheinung auf eine leicht zu übersehende Art zeigten. Die in folgender Tabelle enthaltenen Resultate sind die Mittel eines jeden Tages.

Nummer d. Versuches.	Wasser der Nahrungsmittel. Grm.	Gebildetes Wasser. Grm.	Wasser durch die Lungen erzeugt. Grm.	Gesammtmenge des aufgenommenen Wassers. Grm.	Wasser des Urins. Grm.	Wasser der Excremente. Grm.	Gesammtmenge der Ausleerungen. Grm.	Wasser der Ausdünstung. Grm.
I.	1998,6	279,9	187,1	2465,6	1071,5	106,3	1177,8	1287,8
II.	1842,4	200,9	131,2	2174,5	978,1	54,8	1032,9	1141,6
III.	1069,1	137,0	55,8	1261,9	504,8	62,4	567,2	694,7
IV.	2002,0	276,5	109,8	2388,3	1723,0	142,7	1865,7	522,6
V.	1737,4	225,8	173,7	2136,9	1112,4	25,8	1138,2	998,7.

Das Auffallendste bei diesen Zahlen ist der Umstand, dass die Menge des durch die Ausdünstung ausgeschiedenen Wassers in dem Versuche No. IV bei einem alten Manne von 59 Jah-

ren so gering war, obgleich die Gesammtmenge des aufgenommenen Wassers nicht geringer als in den anderen Fällen war. Man möchte diese Eigenthümlichkeit, wenigstens zum Theil dem Umstande zuschreiben, dass während der ganzen Dauer des Versuches regnerisches Wetter war.

Eine nicht minder wichtige Bemerkung muss hier in Bezug auf die Resultate der Versuche I. und II. gemacht werden. Es könnte auffallend erscheinen, dass das Wasser der Ausdünstung bei dem Versuche I bedeutender war als bei dem Versuche II. Jede scheinbare Anomalie verschwindet aber, wenn man bedenkt, dass eines Theils, im Verhältnisse zum aufgenommenen Wasser, durch die Ausdünstung selbst etwas mehr als in dem zweiten Falle ausgeschieden worden ist; anderen Theils führt die eingeathmete Luft, während ihres Eintretens in die Lungen, im Winter weit weniger Feuchtigkeit mit sich, als im Sommer, ungeachtet sie in beiden Fällen bei derselben Temperatur und in demselben Grade gesättigt ausgeathmet wird. Daher kommt es, dass während des Winters die eingeathmete Luft mehr Wasserdampf entzieht, als während des Sommers, obgleich alle anderen Bedingungen übrigens gleich sind.

Da die Menge der Luft, die täglich als Dampf durch die Ausdünstung der Lungen oder der Haut entweicht, bekannt ist, so lässt sich leicht die derselben nothwendige Wärme berechnen; es ist gleichfalls einfach, die Menge der der Luft durch die Respiration, durch die Nahrungsmittel und durch die Ausleerungen entzogenen Wärme zu constatiren. Behufs dieser Berechnung nehmen wir an, dass die Temperatur des Körpers 37 Grad betrage; in diesem Falle entweicht der Wasserdampf im Maximum der Tension, so dass das Gesetz der Beständigkeit der in dem Wasserdampfe enthaltenen Wärmemenge angewendet werden kann; wir nehmen ferner an, dass die specifische Wärme des von der Respiration herrührenden Gasgemenges gleich der der reinen Luft (= 0,267) sei. Was die Menge der durch die Nahrungsmittel entzogenen Wärme betrifft, so nehmen wir als mittlere Temperatur 15° an, da diese Zahl von der wirklichen wegen der kleinen Masse der warmen Nahrungsmittel in Bezug auf die kalten sich nicht sehr entfernen kann. Der Urin und die Excremente endlich entziehen dem Körper ebenfalls Wärme, aber stets im Verhältniss ihrer Masse. Wir nehmen an, dass die

Wärmecapacität der Nahrungsmittel und der Ausleerungen gleich der des Wassers sei.

Die auf vorstehende Gründe und Hypothesen gestützte Berechnung gab folgende Resultate:

Nummer des Versuchs.	Verdunstungswärme des Ausdünstungswassers.	Durch die Respiration entzogene Wärme.	Durch die Nahrung entzogene Wärme.	Durch die Ausleerungen entzogene Wärme.	Unterhaltungswärme.	Wärmemenge zu einem Kilogramm des menschlichen Körpers in 24 Stunden.
I.	789421	308438	60610	52697	1925554	40537
II.	699891	100811	52492	33020	1425876	30018
III.	425851	90558	30716	26288	650547	43370
IV.	320354	222868	59620	66103	1890135	32200
V.	612103	132570	51471	33556	1711400	27964.

Wenn es uns gestattet ist, aus vorstehenden Zahlen die äussersten Folgerungen zu ziehen, so könnten wir die Wärmemenge erhalten, welche mehr erzeugt werden muss, im Verhälthältniss zum Gewicht des Körpers, wenn die äussere Temperatur abnimmt, und ausserdem alle durch die Lungen- und Hauttranspiration, die Nahrungsmittel, Ausleerungen u. s. w. entzogene Wärme abgezogen wird. Zwischen den äusseren Temperaturen der beiden Versuche I und II, die ich an mir selbst anstellte, ist eine Differenz von 20,72° zu bemerken, daraus folgt ein Aufwand von 507 Wärmeeinheiten auf ein Kilogramm des Körpers und einen Temperaturgrad.

Es ist ferner anzuführen, dass die Zahlen der Versuche I und III unter sich vergleichbar sind, dasselbe gilt von den Versuchen II, IV und V. Die erste Reihe bezieht sich auf den Winter, wo künstliche Heizung angewendet wurde, welche Abwechselung von Kalt und Warm unvermeidlich nach sich zog. Die zweite Reihe entspricht dem Sommer, in welchem die Unterhaltung der Temperatur des Körpers nur von dem Entweichen von thierischer Wärme herrührt. Das Mittel der strahlenden Wärme beträgt 30000 auf den Tag und 1250 auf die Stunde im Sommer, 42000 auf den Tag und 1750 auf die Stunde im Winter.

5. *Mineralische Salze.* In der Gesammtmenge der Nahrungsmittel fand sich stets ein Ueberschuss an Mineralsalzen im Vergleich zu den Ausleerungen. Es hat sich aber herausgestellt

dass dieser Umstand erst durch die Versuchsmethode hervorgebracht wurde; wir brauchen uns deshalb hierbei nicht aufzuhalten. Die mineralischen Bestandtheile sind durch Einäscherung erhalten worden, und es ist bekannt, dass gewisse Substanzen nur sehr schwierig eine vollkommen weisse, kohlefreie Asche hinterlassen. Ich führe namentlich den trocknen Rückstand von Fleischbrühe an, der eine grosse Menge Chlornatrium enthält, welches durch sein Schmelzen die Einwirkung der umgebenden Luft verhindert, ferner die Rückstände von Kaffee und von Fleisch, bei welchen selbst eine fortgesetzte Verbrennung nur eine graue Asche liefert. Andererseits brausen die Aschen der Nahrungssubstanzen zum grössten Theile beim Uebergiessen mit Säuren auf; das Gewicht der hierbei entweichenden Kohlensäure ist unter dem Gewicht der Salze in den Tabellen mit aufgeführt worden. Die Aschensorten, die am meisten aufbrausen, sind die von vegetabilischen Substanzen; die thierischen Körper geben im Gegentheile Aschen, die im Allgemeinen beim Uebergiessen mit Säuren nur eine Spur Kohlensäure liefern.

6. *Chlor.* Die Bestimmung des Chlors wurde sowohl in den Nahrungsmitteln als auch in den Ausleerungen mit vieler Sorgfalt ausgeführt; die dabei erhaltenen Resultate waren aber bei den fünf Versuchen nicht identisch, was eher von der Natur des Gegenstandes als der Versuchsmethode herrühren mag. Bei drei Versuchen fand sich in den Nahrungsmitteln mehr Chlor als in den Ausleerungen, bei den beiden andern Versuchen fand das Umgekehrte statt. Diese Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Chlor.				
Nummer d. Versuchs.	d. Nahrungsmittel.	d. Urins.	d. Excremente.	d. Ausleerungen.	nicht durch die Ausleerungen ausgeschieden.
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
I.	7,81	4,96	0,06	5,02	+ 2,79
II.	3,22	3,74	0,02	3,76	— 0,54
III.	1,89	1,94	0,02	1,96	— 0,07
IV.	3,97	3,35	0,08	3,43	+ 0,54
V.	5,22	3,12	0,03	3,15	+ 2,07.

Die Versuche I und II zeigen Differenzen, die nicht unbemerkt bleiben dürfen. Ich glaube, dass diese Differenzen nur

in einem eigenthümlichen Zustande der Haut ihren Grund finden können. Ehe ich den Versuch I an mir selbst anstellte, habe ich mich den Abend zuvor gebadet; bei dem Versuche II war hingegen ein ziemlicher Zeitraum zwischen dem letzten Bade und dem Beginnen des Versuches verstrichen. Der Schweiss enthält nach den Versuchen von Berzelius, d'Anselmino und Thenard eine grosse Menge Chlormetalle, und letztere müssen nothwendigerweise die Haut imprägniren; wenn der Schweiss in Dampfform entweicht, so ist leicht einzusehen, dass die Lösung der Chlormetalle ihr Erscheinen auf der Oberfläche der Haut während der folgenden Tage begünstigt. Daraus erklären sich die der vorstehenden Tabelle vorangehenden Thatsachen.

Bei unseren Versuchen wurde die Quantität der Nahrungsmittel, die Getränke und das Würzen der Speisen durchaus dem Belieben eines jeden Individuums überlassen, deshalb lassen sich die erhaltenen Zahlen als Repraesentanten der Dosen einer guten Nahrung betrachten. Für einen Erwachsenen beträgt die Menge des jeden Tag verzehrten Salzes zwischen 5,3 und 12,9 Grm., für ein Kind betrug sie nur 3,1 Grm. Der bei weitem grösste Theil des Salzes ist, wie auch aus dem Detail unserer Untersuchungen hervorgeht, in der Suppe enthalten; die anderen Nahrungsmittel waren unverhältnissmässig weniger gesalzen.

7. *Trockne Nahrungssubstanz.* Die alten Beobachter Sanctorius, Keill, Dodart, Gorter, Dalton u. s. w. haben zahlreiche Versuche über die Ration des Menschen angestellt; diese Männer theilten die Nahrungsmittel ein in feste und in flüssige. Da die Nahrungsmittel stets eine gewisse Menge Wasser enthalten, und sich in den flüssigen Nahrungsmitteln verschiedene Substanzen in Lösung oder in Suspension befinden, so ist die erwähnte Eintheilung ohne wissenschaftliches Interesse.

Anders verhält es sich, wenn das Wasser und die trocknen Substanzen der Nahrung sorgfältig bei verschiedenen Versuchsreihen bestimmt worden sind. Die in dieser Beziehung erhaltenen Resultate finden sich in folgender Tabelle:

	Nahrung.		In 100 Theilen.	
	Wasser.	Trockne Substanz.	Wasser.	Trockne Substanz.
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
I.	1998,6	756,3	72,5	27,5
II.	1842,4	543,6	77,2	22,8
III.	1069,1	327,1	76,5	23,5
IV.	7002,0	708,7	73,8	26,2
V.	1737,4	602,2	74,2	25,8
		Im Mittel	74,8	25,2.

In den jeden Tag von dem Menschen genossenen Nahrungsmitteln befindet sich, wenigstens in unserem Klima und nach den Tabellen unserer Versuche, ungefähr ¾ Wasser, unabhängig von demjenigen, das sich bei der Respiration und durch den Sauerstoff und Wasserstoff der Nahrungsmittel bildet.

8. *Resumé der chemischen Statik des menschlichen Körpers.*

Die chemische Statik des menschlichen Körpers liesse sich in Bezug auf die fünf in vorstehender Abhandlung enthaltenen Versuche durch folgende zwei Tabellen ausdrücken:

Nummer d. Versuches.	Aufnahme.			Abgang.				
	Feste u. flüssige Nahrungsmittel.	Sauerstoff.	Total.	Verdunstungs-wasser.	Kohlensäure.	Ausleerungen.	Andere Verluste.	Total.
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
I.	2755,0	1061,5	3816,5	1287,8	1230,9	1265,0	32,8	3816,5
II.	2386,0	777,3	3163,3	1141,6	888,4	1099,4	33,9	3163,3
III.	1396,2	423,4	1819,6	694,7	514,0	604,6	6,3	1819,6
IV.	2710,7	889,1	3599,8	522,6	1088,[illegible]	1962,8	26,1	3599,8
V.	2339,6	886,7	3226,3	998,7	1006,9	1191,6	29,1	3226,3.

In 100 Theilen:

Nummer d. Versuchs.	Aufnahme. Nahrungsmittel.	Sauerstoff.	Abgang. Verdunstungswasser.	Kohlensäure.	Ausleerungen.	Andere Verluste.
I.	72,2	27,8	33,8	32,3	33,2	0,7
II.	75,4	24,6	36,1	28,8	34,7	0,4
III.	76,7	23,3	38,2	28,3	33,2	0,3
IV.	75,3	24,7	14,5	30,2	54,6	0,7
V.	72,5	27,5	31,0	31,3	36,9	0,8.

Im Allgemeinen sieht man, dass die Verdunstung sich zur Ausleerung, wie 2 : 1 verhält; der mit einem alten Manne angestellte Versuch No. IV ist davon ausgenommen; in dem Alter des fraglichen Individuums sind die Ausleerungen stärker als die Verdunstung. Die alten Beobachter Sanctorius, Dodart, Keil, Robinson, Dalton und zu unserer Zeit selbst Valentin glaubten, dass diese beiden Verlustquellen sich gegenseitig gleichkämen, sie zogen aber den Sauerstoff nicht in Betracht, der jedoch ein eben so wesentliches Nahrungsmittel ist als die Getränke und die flüssigen Nahrungsmittel.

Schlüsse.

1. Es wurde gefunden, dass der täglich bei der Respiration durch den Sauerstoff verbrannte Kohlenstoff eben so viel betrage, als auf einem andern Wege von Andral und Gavarret erhalten wurde. Den von diesen Schriftstellern angegebenen Ursachen der Variationen ist noch zuzufügen, dass die im Winter consumirte Menge Kohlenstoff ungefähr ein Fünftel grösser als die im Sommer consumirte ist.

2. Die Menge des Stickstoffs der Nahrungsmittel ist grösser als die der Ausleerungen, so dass ein Theil dieses Gases durch die Respiration ausgeschieden wird. Dieser Antheil beträgt den dritten oder vierten Theil von der Menge des eingeführten Stickstoffes, er beträgt aber nur den hundertsten Theil von der Menge der erzeugten Kohlensäure. Das Verhältniss des Kohlenstoffs zum Stickstoff ist ungefähr wie 100 : 8.

3. Der Wasserstoff und der Sauerstoff finden sich nicht genau in den zur Wasserbildung erforderlichen Verhältnissen; in den Nahrungsmitteln findet sich stets überschüssiger Wasserstoff, den man als zum Theil durch den Sauerstoff der Respiration verbrannt betrachten kann. Der so verbrannte Wasserstoff ist

ungefähr das Aequivalent vom Drittel des in Kohlensäure umgewandelten Kohlenstoffs. Dieser bei der Respiration verbrannte Wasserstoff ist jedoch nicht aller Wasserstoff der Nahrungsmittel; die Ausleerungen sind an Wasserstoff reicher, in dem Verhältniss von 8 : 5.

4. Der um den Kohlenstoff und den Wasserstoff der Nahrungsmittel in Kohlensäure und Wasser umzuwandeln nöthige Sauerstoff, verhält sich in den Nahrungsmitteln wie 1 : 3.

5. Sowohl das natürliche als das durch die Respiration und die Verdauung gebildete Wasser beträgt im Mittel 0,67 der Nahrungsmittel, vermehrt um den Sauerstoff der Atmosphäre, der sich mit demselben verbindet.

Das Verdunstungswasser ist im Allgemeinen etwas bedeutender als das der Ausleerungen. Bei dem Greise jedoch findet sich das durch die Transpiration ausgeschiedene Wasser auf ein Drittel des Wassers des Urins und der Excremente reducirt.

Bei drei Versuchen fand sich in den Nahrungsmitteln mehr Chlor als in den Ausleerungen; bei den beiden andern Versuchen fand sich der Ueberschuss des Chlors in den Ausleerungen. Eine gewisse Menge von Chlornatrium, die zuweilen ein Drittel der eingenommenen Menge beträgt, wird nicht durch die Ausleerungen ausgeschieden; es hatte den Anschein, als wenn diese Erscheinung unmittelbar nach dem Bade zu bemerken gewesen wäre.

6. Die Gleichung der chemischen Statik des menschlichen Körpers lässt sich auf folgende Weise schreiben:

Aufnahme = 100.		Abgang = 100.			
Feste u. flüssige Nahrungsmittel.	Sauerstoff.	Verdunstungswasser.	Kohlensäure.	Ausleerung.	Andere Verluste.
74,4	25,6	34,8	30,2	34,5	0,5.

Im Allgemeinen verhält sich die Ausdünstung zu der Ausleerung wie 2 : 1.

7) Zieht man von der Gesammtmenge der jeden Tag erzeug- Wärme die durch Verdunsten des transpirirten Wassers, der Luft durch die Respiration, durch die Nahrungsmittel und die Ausleerungen entzogene Wärme ab, so findet man durch Berechnung, dass das Mittel der durch Strahlung verlorenen Wärme 30000 Wärmeeinheiten auf den Tag und 1250 auf die Stunde im Sommer, und 42000 auf den Tag und 1750 auf die Stunde

im Winter beträgt. Um die von dem Körper entwickelte oder aufgenommene Wärme und die verlorene Wärme auszudrücken, kann man sich folgender Gleichung bedienen:

Entwickelte Wärme		Beim Verdunsten d. Verdunstungswassers aufgenommene Wärme.		Der Luft durch die Respiration entzogene Wärme.		Durch die Nahrung aufgenommene Wärme.		Durch die Ausleerungen aufgenommene Wärme.		Durch Strahlung und durch Contakt verlorene Wärme.
100	=	24,1	+	7,3	+	2,2	+	1,8	+	64,6.

XXXVII.
Ueber die Farbstoffe des Krapps.

Von

Dr. **E. Schunck.**

(Phylosophic Magazine XXXV, 209.)

In meiner letzten Abhandlung*) gab ich die Resultate meiner Untersuchung über die Farbstoffe des Krapps. Ich habe diese Untersuchung fortgesetzt und beendigt, und theile in nachstehender Abhandlung die erhaltenen Resultate mit.

Ich habe früher gezeigt, dass man beim Behandeln von feingemahlener Krappwurzel mit heissem Wasser eine braune Flüssigkeit von bitterlich süssem Geschmack erhält, in welcher durch Säuren ein dunkelbrauner Niederschlag hervorgebracht wird. Dieser Niederschlag bestand aus sechs Substanzen, nämlich zwei Farbstoffen, zwei Fetten, Pektinsäure und einer bitteren Substanz. Ich füge zu diesen Körpern einen siebenten; derselbe besteht aus einer dunkelbraunen Substanz, die zurückbleibt, wenn alle anderen Substanzen mittelst Wasser und heissem Alkohol entfernt worden sind; er ist mit dunkelbrauner Farbe in ätzenden Alkalien löslich und scheint diejenige Substanz zu sein, durch welche der braune Niederschlag seine Farbe erhält; ich betrachte denselben als oxydirten Extractivstoff. Bezüglich der Trennungsmethode der andern sechs Substanzen, die in dem

*) Dies Journ. XLV, 286.

braunen Niederschlage enthalten sind, muss ich bemerken, dass ich seitdem keine bessere und kürzere entdeckt habe; ich habe derselben deshalb nichts hinzuzufügen. In Bezug auf die Natur, die Eigenschaften und Zusammensetzung dieser Körper, habe ich dieselben aufmerksam untersucht und gebe in gegenwärtiger Abhandlung eine Anzahl dieselben betreffende Details, nachdem ich einige Bemerkungen im Allgemeinen über diesen Gegenstand gemacht haben werde. Zuerst bin ich zu dem Schlusse gekommen, dass der Krapp nur einen Farbstoff, nämlich das Alizarin enthält; die andere Substanz, welche ich früher für einen Farbstoff hielt und Rubiacin nannte, kann ich jetzt nicht mehr, aus später anzuführenden Gründen, dafür halten. Ich habe ferner allen Grund zu glauben, dass die beiden Körper, die ich in meiner ersten Abhandlung für Fette hielt, keine Fette, sondern Harze sind. Von diesen zwei Harzen nenne ich das leicht schmelzbare, das sich in einer siedenden Lösung von Eisenchlorid oder salpetersaurem Eisenoxyd löst, *Alpha-Harz*, und das andere schwerlösliche, das beim Behandeln mit Eisenchlorid oder salpetersaurem Eisenoxyd eine unlösliche Verbindung bildet *Beta-Harz*. Die Darstellungsart ist dieselbe, die ich schon in meiner Abhandlung beschrieben habe. Nachdem der in einer Krappabkochung durch Säuren hervorgebrachte dunkelbraune Niederschlag nach und nach mit siedendem Wasser und siedendem Alkohol behandelt worden ist, bleibt ein dunkelbrauner Körper zurück; beim Behandeln dieses Körpers mit Aetzkali, löst sich der grösste Theil desselben mit brauner Farbe auf. Nach dem Abfiltriren bleibt auf dem Filter ein Gemenge von Eisenoxyd und schwefelsaurem Kalk zurück. Setzt man zu der filtrirten Flüssigkeit eine starke Säure, so scheidet sich ein dunkelbrauner, flockiger Niederschlag ab, der auf einem Filter gesammelt, gewaschen und getrocknet wird. Diese Substanz verbrennt beim Erhitzen auf dem Platinblech ohne viele Flamme und hinterlässt eine beträchtliche Menge Asche. Durch siedende verdünnte Salpetersäure wird sie sehr leicht zersetzt und unter Entwickelung von salpetriger Säure in eine gelbe flockige Substanz umgewandelt, Sie ist in allen Lösungsmitteln, ausgenommen in Alkalien, unlöslich. Es entsteht nun die Frage, auf welche Weise sie aus dem Krapp durch siedendes Wasser ausgezogen werden kann, da sie sich in siedendem Wasser nicht löst,

und ob es nicht möglich ist, dass sie sich während des Siedens durch die Einwirkung der Luft auf einen in dem Extrakt enthaltenen Stoff gebildet habe. Letztere Annahme erscheint wahrscheinlich, wenn ich, wie sogleich geschehen wird, eine Substanz mit identischen Eigenschaften beschrieben haben werde, die durch die Einwirkung der Luft auf Xanthin entsteht. Hierüber kann kein Zweifel sein, dass die braune Farbe des Niederschlages, die durch Säuren in einer Krappabkochung hervorgebracht wird, von der erwähnten Substanz herrührt, da alle anderen in dem Krapp enthaltenen Substanzen nicht braun, sondern gelb oder orangegelb gefärbt sind. Dieser dunkelbraune Niederschlag besteht demnach aus: Alizarin, Rubiacin, Alpha-Harz, Beta-Harz, Rubian, Pektinsäure und oxydirtem Farbstoffe.

Ich habe die von dem dunkeln Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, seit meiner letzten Abhandlung sorgfältiger untersucht. War Oxalsäure als Fällungsmittel angewendet worden, so wurde die freie Säure durch Kreide entfernt, ohne dass irgend ein Kalksalz in der Lösung zurückblieb. Die Flüssigkeit war von hellgelber Farbe; sie wurde im Sandbade eingedampft. Während des Abdampfens wurde sie nach und nach braun und hinterliess zuletzt einen dicken, braunen Syrup, der so lange der Hitze des Sandbades ausgesetzt wurde, bis derselbe fast trocken geworden war. Beim Behandeln dieses Syrups mit Wasser blieb eine beträchtliche Menge eines braunen Pulvers zurück. Es ist kein Zweifel, dass dieses Pulver unter Mitwirkung der Luft und der Wärme, aus einer in der Flüssigkeit gelöst enthaltenen Substanz gebildet worden ist. Beim Verbrennen einer kleinen Menge des braunen Syrups in einem Tiegel, schwoll derselbe bedeutend auf und gab eine beträchliche Menge brenzlicher Produkte, die mit heller Flamme brannten; nach dem Verbrennen blieb eine ansehnliche Menge einer weissen Asche zurück, die zum Theil in Wasser löslich, zum Theil darin unlöslich war. Der lösliche Theil reagirte stark alkalisch; er bestand aus einer Spur Kalk- und Talkerde, und Kali, das an Kohlensäure, Schwefelsäure und Salzsäure gebunden war. Der unlösliche Theil besteht aus kohlensaurem Kalk, kohlensaurer Talkerde, einer Spur von Thonerde, phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Talkerde. Die wässrige Lösung des braunen Syrups reagirt sauer. Mit Eisenoxydsalzen entstand kein

eigenthümlich gefärbter Niederschlag, es war demnach keine Gerbsäure enthalten. Durch Zusatz von Alkohol entstand kein Niederschlag, woraus die Abwesenheit von Gummi hervorging. Bei Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure und Sieden, wurde die Lösung dunkler gefärbt und es setzte sich daraus ein grünes Pulver ab. Bleizucker erzeugt einen leichten, braunen flockigen Niederschlag, basisch-essigsaures Bleioxyd einen mehr voluminösen. Eine ziemliche Menge des braunen Syrups wurde in Wasser gelöst und basisch-essigsaures Bleioxyd zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand. Den Niederschlag wurde durch Filtriren abgeschieden und ausgewaschen. Die abgelaufene Flüssigkeit war von gelber Farbe. Das überschüssige Bleioxyd wurde durch Schwefelwasserstoff entfernt und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit über Schwefelsäure abgedampft. Geschah das Eindampfen durch Anwendung von Wärme, so wurde die darin enthaltene Substanz braun gefärbt, verändert und setzte sich als braunes Pulver ab. Nachdem die Flüssigkeit einige Wochen über der Schwefelsäure gestanden hatte, war dieselbe in einen gelben oder bräunlichgelben, honigähnlichen Syrup verwandelt worden, der nicht zur Trockne abgedampft werden konnte. Diese Substanz, obgleich nicht rein (sie enthielt Kalk-, Talkerde- und Kalisalze) scheint mir mit Kuhlmann's Xanthin und Runge's Krappgelb identisch zu sein.

Wenn in dem Krapp Zucker enthalten wäre, so ist es augenscheinlich, dass derselbe, bei Befolgung der oben beschriebenen Methode, in der Flüssigkeit enthalten sein müsste, in der sich das Xanthin befindet. Ich war nicht im Stande, die Gegenwart des Zuckers auf direktem Wege nachzuweisen, wohl aber gelang es mir, mich indirekt durch folgenden Versuch von dem Vorhandensein des Zuckers in dem Krapp zu überzeugen. Ein halber Centner Krapp wurde mit siedendem Wasser einige Stunden lang behandelt und die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Hefe gemischt und der Gährung unterworfen. Bei der Destillation wurde eine alkoholhaltige Flüssigkeit erhalten, welche nach nochmaliger Destillation 21,5 Unzen Alkohol von 0,935 spec. Gew. enthielt; diese Menge entspricht 9 Unzen absolutem Alkohol. Daraus folgt, dass der Krapp Zucker enthält.

Der durch basisch-essigsaures Bleioxyd in der Lösung des braunen Syrups hervorgebrachte Niederschlag wurde durch

Schwefelwasserstoff zersetzt und die filtrirte Flüssigkeit abgedampft; es blieb nach dem Abdampfen ein dunkelbrauner Syrup von deutlich saurer Reaktion zurück. Die braune Farbe rührte jedenfalls von oxydirtem Xanthin her. Nach wiederholtem Auflösen und nachherigem Abdampfen setzte sich ein braunes Pulver ab, eben so wie es bei der ursprünglichen Lösung der Fall war; der saure Geschmack der Lösung war geblieben. Man hätte annehmen können, dass dieser saure Geschmack von einer organischen Säure herrühre; wenn aber eine solche Säure oder die Verbindung einer solchen mit Alkalien oder Erden aus dem Krapp durch siedendes Wasser ausgezogen worden wäre, so hätte sie wahrscheinlich durch das basisch-essigsaure Bleioxyd gefällt werden müssen. Der nach dem Zersetzen des Bleiniederschlages und Abdampfen der Flüssigkeit erhaltene Syrup war jedoch ausnehmend sauer, enthielt aber weder Oxalsäure, noch Weinsäure, Aepfelsäure oder Citronensäure, eben so war keine Spur von Krystallisation zu bemerken. Die wässrige Lösung gab aber mit Ammoniak und schwefelsaurer Magnesia einen krystallinischen Niederschlag; nach dem Zerstören der braunen organischen Substanz durch Sieden mit Salpetersäure, und Abdampfen, um die überschüssige Salpetersäure zu entfernen, entstand auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd und Ammoniak ein gelber Niederschlag. Daraus folgt, dass die Säure, durch welche der braune Syrup den sauren Geschmack erhält, Phosphorsäure war*). Das durch Zersetzung des Bleiniederschlages erhaltene Schwefelblei wurde mit siedender Kalilösung behandelt. Es entstand eine dunkelbraune Lösung, welche nach dem Filtrieren mit Salzsäure einen braunen Niederschlag gab. Dieser Niederschlag bildete nach dem Filtriren, Waschen und Trocknen

---

*) Bei einer Gelegenheit erhielt ich nach Zusatz von Salpetersäure und nachherigem Sieden beim Abdampfen Krystalle einer organischen Säure, die der Alizarinsäure ähnlich, mit derselben aber nicht identisch waren. Sie lösten sich schwierig in kaltem Wasser, leicht aber in heissem. Sie waren ferner flüchtig. Die wässrige Lösung gab mit essigsaurem Bleioxyd einen krystallinichen, in siedendem Wasser löslichen Niederschlag, mit Eisenchlorid einen braunrothen, mit essigsaurem Kupferoxyd einen grünen krystallinischen, und mit salpetersaurem Silberoxyd und Ammoniak einen weissen, flockigen Niederschlag. Alizarinsaures Bleioxyd ist in siedendem Wasser vollkommen unlöslich.

eine cohärente Masse, die zerbrechlich und schwarz war, aber ein braunes Pulver gab. Diese Masse war in siedendem Wasser und Alkohol vollkommen unlöslich. Durch Sieden mit verdünnter Salpetersäure wird sie zersetzt und in eine gelbe flockige Substanz verwandelt. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure und bildet eine braune Flüssigkeit, aus der sie durch Wasser unverändert wieder ausgeschieden wird.

Ich betrachte diese Substanz, die sich aus einer Xanthinlösung während des Abdampfen durch die Warme erzeugt, als gleich mit dem Körper, der dem braunen Niederschlag, welcher durch Säuren in einer Krappabkochung hervorgebracht wird, seine Farbe ertheilt; beide Körper entstehen aus dem Xanthin durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft.

Ich bemerke nur einige Worte über die mit siedendem Wasser ausgezogene Krappwurzel. Es ist schon längere Zeit bekannt, dass Krapp, welcher bereits zum Färben gedient hat, beim Behandeln mit einer starken Säure, wie Salzsäure oder Schwefelsäure und nachheriges Entfernen der Säure durch sorgfältiges Waschen mit kaltem Wasser, nochmals auf dieselbe Weise zum Färben benutzt werden kann als frischer Krapp. Auf diese Weise wird der im Handel unter dem Namen *Garanceux* bekannte Artikel dargestellt. Dadurch ist auf das entschiedenste bewiesen, dass dem Krapp durch siedendes Wasser nicht die Gesammtmenge der Farbstoffe entzogen werden kann und dass ein Theil dieser Stoffe in dem Krapp in einem in Wasser unlöslichen Zustande enthalten sein muss. Eine gewisse Menge Krapp wurde mit siedendem Wasser behandelt, bis in der Flüssigkeit auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure durchaus kein Niederschlag mehr entstand. Es war dazu ein ziemlich langes Sieden erforderlich. Die Farbe des Krapps war durch diesen Process in gelblich-braun umgewandelt worden, während sie im frischen Zustande roth war. Die Wurzel wurde darauf mit siedender Kalilauge behandelt. Man erhielt dadurch eine bräunliche Flüssigkeit, in welcher Salzsäure einen gallertartigen Niederschlag von brauner Farbe erzeugte. Dieser Niederschlag wurde durch Filtriren getrennt und, nach vollständigem Entfernen der Säure durch Auswaschen mit kaltem Wasser, mit einer grossen Menge siedenden Wassers behandelt, in welchem er sich fast gänzlich löste. Die Lösung war von hellbrauner Farbe.

Mit Säuren, Kalk- und Barytwasser, Alkohol und vielen Salzen gab sie gallertartige Niederschläge. Beim Abdampfen blieb eine hellbraune, durchsichtige Substanz, aus Pektinsäure bestehend zurück, welche aber weit reiner als die zuerst aus der wässrigen Lösung erhaltene war. Ausser der Pektinsäure schien weder im Farbstoffe noch eine andere Substanz durch das Aetzkali ausgezogen worden zu sein.

Eine andere Quantität von Krapp wurde vollständig mit siedendem Wasser ausgezogen, darauf mit Salzsäure behandelt und die Flüssigkeit, nachdem sie einige Zeit lang gekocht hatte, durch Tuch geseiht und mit Ammoniak neutralisirt, wodurch ein röthlich-weisser Niederschlag entstand. Dieser Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen. Die Flüssigkeit enthielt Kalk- und Talkerde in reichlicher Menge. Ein Theil des Niederschlages wurde getrocknet und in einem Tiegel geglüht. Während des Glühens entwickelte sich ein geruchloses, mit blauer Flamme brennendes Gas, das wahrscheinlich Kohlenoxydgas war. Nach beendigtem Glühen wurde der Rückstand in Salzsäure gelöst, was unter Entwickelung von Kohlensäure geschah; es blieb dabei viel kohlenähnliche Substanz zurück. Durch Zusatz von Ammoniak zu der Lösung entstand ein weisser Niederschlag. Die filtrirte Flüssigkeit enthielt eine grosse Menge Kalk und etwas Talkerde. Der Niederschlag bestand aus Thonerde, Eisenoxyd, phosphorsaurem Kalke und einer Spur phosphorsaurer Talkerde. Durch diese Reaktionen wird es wahrscheinlich, dass der weissliche Niederschlag oxalsauren Kalk enthält; der Rest desselben wurde mit siedender verdünnter Schwefelsäure behandelt. Die Flüssigkeit wurde nach dem Filtriren abgedampft. Es entstanden Krystalle, welche zur Abscheidung des schwefelsauren Kalkes in Alkohol gelöst wurden. Aus dem Alkohol schieden sich beim Abdampfen farblose Krystalle von reiner Oxalsäure ab. Durch Salzsäure werden also aus den Krapp folgende Sbstanzen ausgezogen: Kalk, Talkerde, oxalsaurer Kalk, phosphorsaurer Kalk, Thonerde und Eisenoxyd. Der mit Salzsäure ausgezogene Krapp wurde mit Wasser gut ausgewaschen und darauf mit siedender Kalilauge behandelt. Es entstand eine dunkelrothe Lösung, welche nach dem Durchseihen und nachherigem Uebersättigen durch eine Säure einen rothbraunen Niederschlag erzeugte. Dieser Nieder-

schlag wurde auf ein Filter gebracht und zur Entfernung der Säure mit Wasser ausgewaschen. Ich fand, dass dieser Niederschlag gebeiztes Zeug eben so schön färbe, als Krapp selbst. Derselbe musste deshalb ohne Zweifel Alizarin enthalten. Beim Behandeln dieses Niederschlags mit siedendem Alkohol, wurde eine gelbbraune Flüssigkeit erhalten, welche nach dem Abdampfen einen rothbraunen Rückstand hinterliess. Als eine kleine Menge dieses Rückstandes zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt wurde, entstanden an der innern Seite des oberen Glases reichliche Krystalle von sublimirtem Alizarin. Beim Behandeln des Niederschlages mit siedendem Wasser und siedendem Filtriren, setzten sich nach dem Erkalten orangeroth gefärbte Flocken von unreinem Alizarin ab, welche gebeiztes Zeug schön färbten. Als diese Flocken getrocknet und in einem Probirglase erhitzt wurden, entstand ein krystallinisches Sublimat. Die Flüssigkeit gab beim Eindampfen Pektinsäure. Der Theil des Niederschlages, der durch siedendes Wasser ungelöst zurückblieb,. wurde mit einer siedenden Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd behandelt. Die filtrirte Flüssigkeit gab auf Zusatz von Salzsäure einen hellgelben Niederschlag, der wahrscheinlich aus Rubiacinsäure bestand, welche aus dem Rubiacin des Niederschlages entstanden war. Der grössere Theil war in salpetersaurem Eisenoxyd unlöslich. Beim Behandeln des unlöslichen Rückstandes mit siedender Salzsäure, Filtriren, Auswaschen und nachherigem Behandeln mit siedendem Alkohol wurde eine grosse Menge von Beta-Harz erhalten.

Ich erwähne, dass die aus dem Krapp durch Aetzkali ausgezogenen Substanzen, nach dem Erschöpfen mit siedendem Wasser und Behandeln mit Säure, in der Wurzel hauptsächlich an Kalk- oder Talkerde gebunden sind. Diese Substanzen sind von dem mit siedendem Wasser ausgezogenen nicht verschieden, sie sind: Alizarin, Rubiacin, Harze und Pektinsäure. Die Verbindungen dieser Substanzen mit Kalk- und Talkerde sind in Wasser unlöslich, und mit Ausnahme des pektinsauren Kalkes auch in Aetzkali unlöslich; um dieselbe deshalb mittelst Wasser oder Alkali auszuziehen, ist es zuerst nothwendig, den Kalk und die Talkerde aus ihrer Verbindung durch eine Säure auszuscheiden.

Ich will mich nicht mit fremden Details über die Eigen-

schaften und die Zusammensetzung dieser aus dem Krapp ausgezogenen Substanzen aufhalten.

Alizarin. Hinsichtlich der Eigenschaften des Alizarins habe ich dem in meiner letzten Abhandlung angeführten, nichts hinzuzufügen, als dass, wenn man Alizarin aus Alkohol krystallisiren lässt, dasselbe sich mit einigen Atomen Krystallwasser ausscheidet, welches sich bei 100° verflüchtigt. Die bis zu diesem Grade erwärmten Krystalle haben ihren Glanz nicht verloren, sind aber undurchsichtig und roth, natürlichem chromsauren Bleioxyd nicht unähnlich geworden. Bringt man diese Krystalle in einer Röhre in ein Schwefelsäurebad und erhitzt letzteres, so findet bis auf 200° keine Veränderung statt; über dieser Temperatur sublimiren orangerothe Krystalle in dem kältern Theile der Röhre.

Bei der Elementaranalyse des Alizarins erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,3205 Grm. krystallisirtes lufttrocknes Alizarin gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,6695 Kohlensäure und 0,1210 Wasser.

II. 0,3985 Grm. gaben 0,8320 Kohlensäure und 0,1850 Wasser.

III. 0,3140 Grm. gaben 0,6565 Kohlensäure und 0,1670 Wasser.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	56,97	56,94	57,02
Wasserstoff	4,19	5,13	5,87
Sauerstoff	38,84	37,93	37,11
	100,00	100,00	100,00.

Die grosse Differenz in der Wasserstoffmenge rührt von dem Umstande her, dass das Alizarin sein Krystallwasser leicht verliert; No. I war mit warmem chromsauren Bleioxyd in einem warmen Mörser, No. II mit warmem chromsauren Bleioxyd in einem kalten Mörser und No. III mit kaltem chromsaurem Bleioxyd in einem kalten Mörser gemischt worden. Bei No. II sehen wir, dass die Hitze des Mörsers und des chromsauren Bleioxydes ausreichend war, um alles Krystallwasser auszutreiben, das ungefähr 1,5 p. C. entsprach, und doch war die Hitze so, dass sie bequem von der Hand ertragen werden konnte. Um die Menge des Krystallwassers zu bestimmen, wurde krystalli-

sirtes Alizarin im Wasserbade erhitzt, bis es nicht mehr an Gewicht abnahm.

I. 0,4015 Grm. verloren 0,0735 Wasser.

II. 0,3575 Grm. verloren 0,0655 Wasser.

Alizarin, das durch Erwärmen alles Krystallwasser verloren hatte, gab beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd folgende Resultate:

I. 0,2990 Grm. gaben 0,7575 Grm. Kohlensäure und 0,1045 Wasser.

II. 0,3005 Grm. von einer anderen Darstellungsart gaben 0,7620 Grm. Kohlensäure und 0,1095 Wasser.

III. 0,2765 Grm. von derselben Darstellung gaben 0,7010 Kohlensäure und 0,1025 Wasser.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	69,09	69,15	69,14
Wasserstoff	3,88	4,04	4,11
Sauerstoff	27,03	26,81	26,75
	100,00	100,00	100,00.

Bei der Analyse von durch Sublimation erhaltenem Alizarin erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,3970 Grm. gaben 1,0115 Grm. Kohlensäure und 0,1340 Wasser.

II. 0,4110 Grm. gaben 1,0510 Grm. Kohlensäure und 0,1375 Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	69,48	69,73
Wasserstoff	3,75	3,71
Sauerstoff	26,77	26,56
	100,00	100,00.

Das sublimirte Alizarin unterscheidet sich nicht wesentlich in seiner Zusammensetzung von Alizarin, das von seinem Krystallwaser befreit worden ist.

Von den Verbindungen des Alizarins mit Basen stellte ich die Kalk-, Baryt- und Bleiverbindung dar. Die beiden ersten werden durch Auflösen von Alizarin in Ammoniak und Fällen mit Chlorcalcium oder Chlorbaryum, das letztere durch Auflösen von Alizarin in Alkohol und Fällen mit einer weingeistigen Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd dargestellt. Die letz-

tere Verbindung bildet einen purpurrothen Niederschlag, der nach mehrstündigem Stehen eine dunkelrothe Farbe annimmt.

Die Bleiverbindung gab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,4800 Grm. gaben 0,2095 Grm. Bleioxyd und 0,0245 Grm. metallisches Blei, was 0,2559 Bleioxyd entspricht.

0,5125 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,7050 Grm. Kohlensäure und 0,0780 Wasser.

II. 0,5865 Grm. von einer andern Darstellung gaben 0,3970 schwefelsaures Bleioxyd, entsprechend 0,2920 Grm. Bleioxyd.

0,6915 Grm. gaben 0,9370 Grm. Kohlensäure und 0,1005 Wasser.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich folgende Zusammensetzung:

				Berechnete Zahlen.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
14	Aeq.	Kohlenstoff	84	37,57	37,51	36,95
4	„	Wasserstoff	4	1,78	1,67	1,61
3	„	Sauerstoff	24	10,75	11,70	11,65
1	„	Bleioxyd	111,7	49,90	49,12	49,79
			223,7	100,00	100,00	100,00.

Die Bleiverbindung gab folgende Resultate;

I. 0,4685 Grm. gaben 0,2065 Grm. schwefelsauren Kalk, entsprechend 0,0857 Kalk.

II. 0,4750 Grm. gaben 0,2125 Grm. schwefelsauren Kalk, entsprechend 0,0882 Kalk. Giebt man dieser Verbindung die Formel

$$C_{14}H_4O_3 + CaO + HO$$

so ist die Zusammensetzung:

				Berechnete Zahlen.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
1	Aeq.	Alizarin	112	74,91	—	—
1	„	Wasser	9	6,03	—	—
1	„	Kalk	28,5	19,06	18,30	18,58
			149,5	100,00.		

Die Barytverbindung gab folgende Resultate.

0,2450 Grm. gaben 0,1420 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,0932 Grm. Baryt. Nimmt man für die Formel derselben eine der vorigen Verbindung ähnliche, nämlich $C_{14}H_4O_3 + BaO + HO$ an, so ist die Zusammensetzung folgende:

			Berechnet.	Gefunden.
1 Aeq.	Alizarin	112	56,65	
1 „	Wasser	9	4.57	
1 „	Baryt	79,68	38,78	38,03
		197,68	100,00.	

Keine von diesen Verbindungen verliert das Aequivalent Wasser selbst nach mehrstündigem Erhitzen.

Die Zusammensetzung des krystallisirten Alizarins ist deshalb folgende:

			Berechnet.
14 Aeq.	Kohlenstoff	84	56,75
8 „	Wasserstoff	8	5,40
7 „	Sauerstoff	56	37,85
		148	100,00.

oder

		Berechnete Zahlen.	Gefundene Zahlen. I.	II.
1 Aeq. trocknes Alizarin	121	81,79	—	—
3 Aeq. Wasser	27	18,24	18,33	18,32.

Bei 100° getrocknetes Alizarin besteht aus

			Berechnet.
14 Aeq.	Kohlenstoff	84	69,42
5 „	Wasserstoff	5	4,13
4 „	Sauerstoff	32	26,45
		121	100,00.

Ist die angegebene Zusammensetzung des Alizarins die richtige, so geht hervor, dass zwischen derselben und der der Benzoësäure eine eigenthümliche Beziehung stattfindet. Die Formel der Benzoësäure ist $C_{14}H_6O_4$; Alizarin unterscheidet sich also nur durch ein Aequivalent Wasserstoff, das dasselbe weniger enthält. Vergleicht man Alizarin mit Isatin, so findet man, dass das letztere sich von dem ersteren nur dadurch unterscheidet, dass es die Elemente von Cyan enthält. Die Formel des Isatins ist $C_{16}H_5NO_4 = C_{14}H_5O_4 + C_2N$. Anthranilsäure unterscheidet sich in ihrer Zusammensetzung von der des Alizarins, dass sie noch die Elemente des Amids enthält; die Formel der Anthranilsäure ist nämlich $C_{14}H_7NO_4 = C_{14}H_5O_4 + NH_2$.

Alizarinsäure. In meiner ersten Abhandlung wies ich nach, dass Alizarin beim Behandeln mit concentrirten Lösungen von Eisenoxydsalzen, in eine neue Säure verwandelt wird, welche ich Alizarinsäure nannte. Ich sprach in dieser Abhandlung die Vermuthung aus, dass Alizarinsäure durch die Einwirkung

von Salpetersäure auf Alizarin entstehen möchte, und diese Vermuthung fand sich vollkommen bestätigt. Behandelt man reines krystallisirtes Alizarin mit siedender Salpetersäure, so wird dasselbe unter Entwickelung von salpetrig-sauren Dämpfen zersetzt; beim Abdampfen der Flüssigkeit erhielt man Krystalle von Alizarinsäure. Um Alizarinsäure zu erhalten, ist es nicht nothwendig reines Alizarin anzuwenden. Folgende Methode scheint mir die leichteste zu sein. Man bringt Salpetersäure von 1,20 specifischem Gewichte in eine Retorte und trägt Garancin ein; die Flüssigkeit wird erhitzt, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln und die Farbe des Garancins von Dunkelbraun in Gelb übergegangen ist. Die erhaltene rothgelbe saure Flüssigkeit wird durch Filtriren von der Holzfaser getrennt und zum Krystallisiren eingedampft. Man erhielt eine gelbe Krystallmasse, welche aus einer Mischung von Oxalsäure und unreiner Alizarinsäure besteht. Nachdem die Masse zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure mit Wasser gewaschen worden ist, wird dieselbe in siedendem Wasser gelöst und zu der Lösung Kreide gesetzt, bis alles Aufbrausen aufgehört hat und die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Die Flüssigkeit wird filtrirt und der auf dem Filter zurückbleibende oxalsaure Kalk so lange mit siedendem Wasser gewaschen, bis die durchgelaufene Flüssigkeit keinen Kalk mehr enthält. Das Filtrat besteht aus einer Lösung von alizarinsaurem Kalk. Zu derselben wird Salzsäure gesetzt und zum Krystallisiren abgedampft. Die dadurch erhaltene gelbe Masse wird zur Entfernung des Chlorcalciums mit kaltem Wasser gewaschen und dann wieder in siedendem Wasser gelöst. Die entstandene gelbe Lösung wird durch Thierkohle entfernt. Durch wiederholtes Abdampfen erhält man die Alizarinsäure in grossen Krystallen. Sollten diese Krystalle, wie es gewöhnlich der Fall ist, gelblich gefärbt sein, so werden sie von Neuem in siedendem Wasser gelöst. Wenn man Chlorgas durch die siedende Lösung leitet, bis jede Spur von Färbung verschwunden ist, so erhält man beim Erkalten vollkommen farblose Krystalle von Alizarinsäure. Auf diesem Wege erhalten, erscheint sie in rhombischen Säulen krystallisirt; sie hat die in der vorigen Abhandlung angeführten Eigenschaften.

Die Salze der Alizarinsäure sind leicht löslich. Alizarinsaures Kali entsteht durch Neutralisiren einer wässrigen Lösung von

Alizarinsäure mit kohlensaurem Kali; man erhielt es beim Abdampfen als zerfliessliche Masse. Alizarinsaurer Kalk wird durch Neutralisiren von Alizarinsäure mit kohlensaurem Kalk und Abdampfen zur Krystallisation dargestellt. Es krystallisirt in glänzenden Prismen. Alizarinsaurer Baryt, auf dieselbe Weise aus kohlensaurem Baryt dargestellt, krystallisirt in schönen Nadeln. Alizarinsaures Silberoxyd durch doppelte Zersetzung dargestellt ist in siedendem Wasser löslich; aus dieser Lösung scheidet es sich beim Erkalten krystallinisch ab. Alizarinsaures Bleioxyd, durch Fällen der Säure mit neutralem essigsaurem Bleioxyd erhalten, erscheint als unlösliches weisses Pulver. Mit Ammoniak scheint die Alizarinsäure kein Neutralsalz zu bilden. Wenn man eine Lösung der Säure mit Ammoniak übersättigt und abdampft, so nimmt die Lösung während des Abdampfens eine saure Reaktion an und es krystallisirt mit der Zeit ein Salz in Blättchen heraus, welches ohne Zweifel saures alizarinsaures Ammoniak ist. Alle alizarinsauren Salze zersetzen sich beim Erhitzen unter Entwickelung eines angenehmen, dem Benzin ähnlichen Geruches, und geben als Zersetzungsprodukt ein dickes braunes Oel, von welchem jedenfalls der Geruch herrührt. Als Rückstand bleibt die reine oder die kohlensaure Base mit viel Kohle gemischt.

Die Elementaranalyse der Alizarinsäure gab folgende Resultate.

I. 0,5250 Grm. mittelst Eisenchlorid erhaltener Alizarinsäure gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 1,1015 Kohlensäure und 0,1810 Wasser.

II. 0,4670 Grm. mittelst Salpetersäure dargestellter Säure gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,9865 Kohlensäure und 0,1685 Wasser.

III. 0,4475 Grm. derselben Darstellung gaben 0,9360 Kohlensäure und 0,1625 Wasser.

IV. 0,4395 Grm. mittelst Chlor gereinigt und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,9335 Grm. Kohlensäure und 0,1510 Wasser.

Diese Zahlen gaben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	5720	57,61	57,10	57,92
Wasserstoff	3,83	4,00	4,03	3,81
Sauerstoff	38,97	38,39	38,87	38,27
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Alizarinsaures Bleioxyd gab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,8110 Grm. gaben 0,2655 Bleioxyd und 0,2160 metallisches Blei, entsprechend 0,4991 Bleioxyd.

0,6660 Grm. gaben 0,5810 Kohlensäure und 0,0915 Wasser.

II. 0,6230 Grm. gaben 0,2040 Bleioxyd und 0,1655 metallisches Blei, entsprechend 0,3822 Bleioxyd.

0,6515 Grm. gaben 0,5560 Kohlensäure und 0,0860 Wasser.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

			Berechnete Zahlen.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
14 Aeq.	Kohlenstoff	84	23,37	23,79	23,27
4 „	Wasserstoff	4	1,11	1,52	1,46
6 „	Sauerstoff	48	13,37	13,15	13,93
2 „	Bleioxyd	223,4	62,15	61,54	61,34
		359,4	100,00	100,00	100,00.

Das Barytsalz nahm bei mehrstündigem Erhitzen im Wasserbade nicht an Gewicht ab.

I. 0,6725 Grm. bei 100° getrocknetes Barytsalz gaben 0,5245 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,3442 Baryt.

II. 0,7330 Grm. gaben 0,5700 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,3740 Baryt.

Seine Zusammensetzung ist folgende:

			Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
1 Aeq.	wasserfreie Säure	136	46,26	—	—
1 „	Wasser	9	2,36	—	—
2 „	Baryt	153,3	51,38	51,18	51,03
		298,3	100,00.		

Das Silbersalz scheint zwei Aequivalente Base auf ein Aequivalent Säure zu enthalten.

Aus der Analyse des Bleisalzes ergiebt sich für die Zusammensetzung der wasserfreien Säure folgende Zusammensetzung:

			Berechnet.
14 Aeq.	Kohlenstoff	84	57,93
5 „	Wasserstoff	5	3,44
7 „	Sauerstoff	56	38,63
		145	100,00.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Alizarin nimmt letzteres drei Aequivalente Sauerstoff auf, ohne Wasserstoff zu verlieren: $C_{14}H_5O_4 + 3O = C_{14}H_5O_7$. Alizarinsäure enthält

also ein Aequivalent Wasserstoff weniger und drei Aequivalente Sauerstoff mehr als Benzoësäure.

Pyro-Alizarinsäure. Wenn Alizarinsäure erwärmt wird, so verflüchtigt sich dieselbe vollständig und bildet ein Sublimat in Gestalt langer weisser Nadeln, das ich mit dem Namen Pyro-Alizarinsäure bezeichne. Durch die Hitze verliert die Alizarinsäure Wasser oder die Elemente des Wassers, Pyro-Alizarinsäure ist in siedendem Wasser löslich. Diese Auflösung giebt genau dieselben Reaktionen wie die Alizarinsäure selbst, beim Abdampfen erhält man rhombische Krystalle, welche vollkommen das Ansehen der letzteren Säure haben. Es ist daher wahrscheinlich, dass bei der Auflösung in Wasser die Pyro-Alizarinsäure die Elemente des Wassers wieder aufnimmt und sich in Alizarinsäure umwandelt. Die Analyse dieser Säure gab folgende Resultate;

I. 0,4405 Grm. bei 100° getrocknete Säure gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 1,0345 Kohlensäure und 0,1185 Wasser.

II. 0,4255 Grm. gaben 0,9985 Kohlensäure und 0,1215 Wasser.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

			Berechnete Zahlen.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
28	Aeq. Kohlenstoff	168	63,87	64,04	63,99
7	„ Wasserstoff	7	2,66	2,98	3,17
11	„ Sauerstoff	88	33,47	32,98	32,84
		263	100,00	100,00	100,00.

Beim Erhitzen verlieren daher zwei Aequivalente Alizarinsäure drei Aequivalente Wasser, um ein Aequivalent Pyro-Alizarinsäure zu bilden, denn $2(C_{14}H_5O_7) - 3HO = C_{28}H_7O_{11}$.

Rubiacin. Der Beschreibung der Darstellungsmethode und der Eigenschaften des Rubiacins und der Rubiacinsäure meiner letzten Abhandlung habe ich nichts hinzuzufügen. Ich führe nur an, dass ich jetzt das Rubiacin nicht mehr als einen wirklichen Farbstoff betrachten kann, da es unmöglich ist, mit demselben zu färben. Ich werde, meiner früheren Ansicht zugegen, zeigen, dass dem Rubiacin bei dem Process der Krappfärberei keine Wirkung zugeschrieben werden kann.

Bei der Analyse des rubiacinsauren Kalis und der Rubiacinsäure erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,4490 Grm. rubiacinsaures Kali gaben 0,1090 schwefelsaures Kali, entsprechend 0,0589 Kali.

0,4350 Grm. gaben 0,7950 Kohlensäure und 0,900 Wasser.

II. 0,3245 Grm. gaben 0,0790 schwefelsaures Kali, entsprechend 0,0427 Kali.

0,2890 Grm. gaben 0,5315 Kohlensäure und 0,0665 Wasser.

Aus diesen Zahlen folgt für die Zusammensetzung dieses Salzes:

				Berechnete Zahlen.	Gefundene Zahlen. I.	II.
31	Aeq.	Kohlenstoff	186	51,63	51,50	51,82
7	„	Wasserstoff	7	1,94	2,29	2,55
15	„	Sauerstoff	120	33,31	33,09	32,47
1	„	Kali	47,27	13,12	13,12	13,16
			360,27	100,00	100,00	100,00.

I. 0,3785 Rubiacinsäure (bei 100° getrocknet) mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,7940 Kohlensäure und 0,0845 Wasser.

II. 0,3605 Grm. einer anderen Darstellung gaben 0,7610 Kohlensäure und 0,0795 Wasser.

III. 0,4670 Grm. derselben Darstellung gaben 0,9775 Kohlensäure und 0,1050 Wassr.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

				Berechnete Zahlen.	Gefundene Zahlen. I.	II.	III.
31	Aeq.	Kohlenstoff	186	57,76	57,21	57,57	57,08
8	„	Wasserstoff	8	2,48	2,48	2,45	2,49
16	„	Sauerstoff	128	39,76	40,31	39,98	40,43
			322	100,00	100,00	100,00	10000.

0,3150 Grm. bei 100° getrocknetes Rubiacin mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,7740 Kohlensäure und 0,0935 Wasser.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

				Berechnet:	Gefunden.
31	Aeq.	Kohlenstoff	186	67,63	67,01
9	„	Wasserstoff	9	3,27	3,28
10	„	Sauerstoff	80	29,10	29,71
			275	100,00	100,00.

Die Formel des Rubiacins ist daher $C_{31}H_9O_{10}$ und die der Rubiacinsäure $C_{31}H_8O_{16}$: wenn Rubiacin in Rubiacinsäure

übergeht, so verliert es ein Aequivalent Wasserstoff und nimmt sechs Aequivalente Sauerstoff auf; umgekehrt verliert Rubiacinsäure bei ihrem Uebergange in Rubiacin sechs Aequivalente Sauerstoff und nimmt ein Aequivalent Wasserstoff auf. Die Oxydation und Reduction geht mit grosser Präcision vor sich.

Alpha-Harz. Dieses Harz bildet einen Bestandtheil des dunkelbraunen Niederschlages, der durch Säuren in einer Krappabkochung hervorgebracht wird. Es löst sich zugleich mit dem Rubiacin auf, wenn dieser Niederschlag mit einer siedenden Lösung von Eisenchlorid oder salpetersaurem Eisenoxyd behandelt wird, es schlägt sich aber auch zugleich mit dem Rubiacin und der Rubiacinsäure nieder, wenn man Chlorwasserstoffsäure zu der Lösung setzt. Von dem Rubiacin und von der Rubiacinsäure wird es durch Alkohol getrennt, in welchem es sich sehr leicht löst, während die beiden ersteren in dieser Flüssigkeit schwer löslich sind.

Es ist von dunkelbrauner oder röthlich brauner Farbe. In der Kälte ist es spröde und lässt sich leicht pulvern. Bei 60° wird es weich und schmilzt zwischen 90—100° zu dunkelbraunen Tropfen. Beim Erhitzen auf einem Platinblech schmilzt es, schwillt auf und verbrennt mit Zurücklassung von vieler Kohle, die sich, ohne Rückstand zu hinterlassen, verbrennen lässt. Wenn dieses Harz in einem Probirgläschen erhitzt wird, so entsteht ein öliges Sublimat unter Entwickelung eines stechend riechenden Dampfes und es bleibt eine kohlige Masse zurück. Es löst sich etwas in siedendem Wasser und ertheilt demselben eine gelbliche Färbung. Aus dieser Lösung setzen sich beim Erkalten gelbe Flocken ab, welche sich auf Zusatz einer Säure beträchtlich vermehren. In Alkohol löst es sich mit orangegelber Farbe; durch Wasser wird diese Lösung milchig, durch Zusatz einer Säure wird das Harz vollständig in gelben Flocken ausgeschieden. Die weingeistige Lösung röthet Lakmuspapier nicht. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit dunkel-orangerother Farbe und wird aus dieser Lösung durch Wasser in gelben Flocken gefällt. Durch concentrirte siedende Salpetersäure wird es zersetzt; beim Abdampfen der Flüssigkeit bleibt ein harzähnlicher Körper zurück. In ätzenden und kohlensauren Alkalien löst es sich mit purpurrother Farbe. Die ammoniakalische Lösung verliert beim Erhitzen ihr Ammoniak nicht, beim Abdampfen bleibt

eine Verbindung des Harzes mit etwas Ammoniak zurück; diese Lösung giebt mit Chlorbaryum und Chlorcalcium purpurrothe Niederschläge, mit Alaun eine schmutzig rothe Färbung. Das Harz löst sich in Eisenchlorid und salpetersaurem Eisenoxyd mit dunkel-rothbrauner Farbe und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder gefällt. Die weingeistige Lösung giebt mit weingeistigen Lösungen von neutralem essigsaurem Bleioxyd und essigsaurem Kupferoxyd, rothe Niederschläge. Leitet man Chlor durch eine Lösung dieses Harzes in Aetzkali, so wird die Lösung entfärbt; Säuren bewirken dann keinen Niederschlag mehr, so dass das Harz durch das Chlor vollkommen zersetzt zu sein scheint. Bringt man gebeiztes Zeug in siedendes Wasser, in welchem sich das Harz suspendirt befindet, so nimmt die mit Thonerde gebeizte Stelle eine orangegelbe, die mit Eisen gebeizte eine braune Farbe an. Diese Färbungen sind aber so unbedeutend, dass diesem Harze bei der Krappfärberei keine Mitwirkung zugeschrieben werden kann.

Beta-Harz. Dieses Harz bildet ebenfalls einen Bestandtheil des dunkelbraunen, in einer Krappabkochung durch Säuren erzeugten Niederschlages. Wenn dieser Niederschlag mit einer siedenden Lösung von Eisenchlorid oder salpetersaurem Eisenoxyd behandelt wird, so bildet das Beta-Harz mit dem Eisenoxyde eine Verbindung, welche ungelöst zurückbleibt. Durch Zersetzung dieser Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure und Lösen dieses Harzes in siedendem Alkohol, setzt es sich aus dieser Lösung beim Erkalten als hellbraunes Pulver ab. Es schmilzt kaum bei der Temperatur des siedenden Wassers. Beim Erhitzen auf einem Platinblech schmilzt es, verbrennt und hinterlässt eine röthliche Asche. Beim Erhitzen in einer Glasröhre giebt es einen gelben, unangenehm riechenden Rauch von sich und hinterlässt einen kohligen Rückstand. Es lösst sich etwas in siedendem Wasser und ertheilt demselben eine gelbe Färbung; aus dieser Lösung scheidet es sich beim Erkalten nicht ab, durch Zusatz von Säure wird sie aber unter Abscheidung gelber Flocken entfärbt. Die weingeistige Lösung ist dunkelgelb, sie röthet Lakmuspapier. Wasser macht diese Lösung milchig, und Säuren scheiden daraus das Harz vollständig in gelben Flocken aus. Das Harz löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelbrauner Farbe und wird aus dieser Lösung durch Wasser in

hellbraunen Flocken gefällt. Concentrirte Salpetersäure löst es in der Siedehitze unter Zersetzung auf, beim Abdampfen der Lösung bleibt eine gelbe, bitter adstringirende Substanz zurück. Es löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit schmutzig rother Farbe auf, die beim Alkali mehr ins Purpurrothe übergeht. Aus diesen Lösungen wird das Harz durch Säuren in braunen Flocken gefällt. Wenn man durch eine Lösung dieses Harzes in Aetzkali Chlorgas leitet, so wird die Lösung entfärbt, die Substanz scheint aber dabei selbst zersetzt worden zu sein, denn Säuren bewirken alsdann nur einen geringen Niederschlag. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorbaryum und Chlorcalcium schmutzig gelbe Niederschläge. Die weingeistige Lösung giebt mit einer weingeistigen Lösung von neutralem-essigsaurem Bleioxyd einen rothen Niederschlag, und mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Kupferoxyd einen braunen Niederschlag. Die ammoniakalische Lösung verliert beim Abdampfen ihr Ammoniak und das zurückbleibende Harz ist von brauner Farbe. Dieses Harz hat auf gebeiztes Zeug dieselbe Wirkung, wie das vorige; die mit Thonerde gebeizten Stellen nehmen eine orangegelbe, die mit Eisenoxyd gebeizten eine braune Farbe an, während die ungebeizten Stellen gelb und unscheinbar werden. Diese Färbungen waren aber nicht so entschieden als bei dem Alpha-Harz, was durch die geringere Löslichkeit in Wasser erklärt werden kann.

Rubian. Ich gab diesen Namen einer Substanz, von welcher der bittere Geschmack des Krapps herzurühren scheint. Die Darstellungsmethode und Eigenschaften des Rubians habe ich in meiner letzten Abhandlung angeführt. Ich füge jetzt hinzu, dass Rubian eine stickstoffhaltige Substanz zu sein scheint, da dasselbe beim Behandeln mit siedender Kalilauge Ammoniak entwickelt. Dieses Factum und der bittere Geschmack des Rubians scheinen darauf hinzudeuten, dass in dieser Substanz die Quelle der arzneilichen Wirkungen des Krapps zu suchen sei.

Wenn eine wässrige Lösung von Rubian bei Zutritt der Luft in der Wärme abgedampft wird, so setzt sich eine dunkelbraune Substanz am Boden in harzähnlichen Tropfen ab; beim Behandeln des nach dem Abdampfen zurückbleibenden Rückstandes wird derselbe nicht vollständig aufgelöst; wird die abfiltrirte Flüssigkeit von Neuem abgedampft, so wird eine neue

Menge der braunen Substanz gebildet, gerade so wie es bei dem Extractivstoff der Fall ist. Diese dunkelbraune Substanz schmilzt in siedendem Wasser und ist in der Kälte zerbrechlich. Sie löst sich in Alkalien mit dunkelrother Farbe auf und wird aus dieser Lösung durch Säuren in gelben Flocken ausgeschieden; sie scheint überhaupt grosse Aehnlichkeit mit der Substanz, die ich Alpha-Harz genannt habe, zu haben. Sie besteht dem Anschein nach aus mehr als einer Substanz; denn beim Erhitzen in einem Glasröhrchen erhält man in dem oberen Theile des Röhrchens ein aus gelben Krystallen gebildetes Sublimat, das Rubiacin zu sein scheint. Wenn man sie mit einer siedenden Lösung von Eisenchlorid oder salpetersaurem Eisenoxyd behandelt, so nimmt die Flüssigkeit eine rothbraune Farbe an und giebt nach dem Filtriren mit Chlorwasserstoffsäure einen gelben Niederschlag, woraus hervorgeht, dass diese Substanz entweder Alpha-Harz oder Rubiacin, oder auch beide enthält. Es ist wahrscheinlich, dass das Rubiacin, das Alpha-Harz und vielleicht auch das Beta-Harz aus dem Rubian durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft entstanden sind. Die Wahrscheinlichkeit geht aus folgenden Umständen hervor. Wenn man einen Krappaufguss, der mit kaltem Wasser bereitet worden ist, an der Luft stehen lässt, so findet man nach einigen Stunden in der Flüssigkeit eine grosse Menge haarähnlicher Krystalle, welche, wie ich schon früher zu zeigen Gelegenheit hatte, aus Rubiacin und einer Substanz bestehen, die alle Eigenschaften des Beta-Harzes zeigt. Einstmals erhielt ich eine Probe Krapp, deren Auflösung an der Luft eine solche Menge Rubiacin gab, dass sich dasselbe wie ein gelber Schwamm an der Oberfläche ansammelte und durch Umkrystallisiren aus Alkohol fast rein erhalten werden konnte. Da aber Rubiacin in kaltem Wasser unlöslich ist, so muss dasselbe erst aus einer in dem Aufguss enthaltenen Substanz unter dem Einflusse der Luft enstanden sein. Es scheint daher, als ob das Rubiacin durch Oxydation des Rubians entstände.

Xanthin. Diese Substanz, deren Darstellungsart aus einer Krappabkochung ich schon früher beschrieben habe, ist keine reine Substanz, nach dem Glühen hinterlässt sie eine nicht unbeträchtliche Menge mineralischer Bestandtheile; es ist ferner wahrscheinlich, dass sie kleine Mengen von Zucker enthält.

Ausserdem erzeugt das Xanthin eigenthümliche Reaktionen, die weder von Zucker, Gummi oder einer ähnlichen Substanz herrühren und nur einer eigenthümlichen, in dem Krapp enthaltenen Substanz zugeschrieben werden können. Wenn man nämlich das Xanthin nach der angegebenen Methode dargestellt hat, so erscheint es als ein dicker, klebriger, gelber oder gelbbrauner Syrup, der in der Farbe und Consistenz dem Honig gleicht, und nicht ohne Zersetzung zur Trockne verdampft werden kann. An der Luft wird dieser Körper dünnflüssiger und bedeckt sich bald mit Schimmel. Beim Glühen schwillt er bedeutend auf, verbreitet einen entschiedenen Geruch nach Aceton, und hinterlässt nach dem Verbrennen eine beträchtliche Menge Asche, welche hauptsächlich kohlensauren Kalk, Talkerde und Kali enthält. Es erleidet keinen Zweifel, dass diese Basen in der Substanz an Essigsäure gebunden enthalten waren, daher rührte auch der Acetongeruch beim Verbrennen. Die Essigsäure stammte von dem basisch-essigsaurem Bleioxyd her, das zur Darstellung des Xanthins angewendet worden war, und die ursprünglich mit den Basen verbunden gewesene Säure hatte sich mit dem Bleioxyd verbunden. Da nun das Bleioxyd an Phosphorsäure gebunden war, so ist es wahrscheinlich, dass der grösste Theil, vielleicht die Gesammtmenge der Basen, welche man nach dem Glühen des Xanthins erhält, in der Pflanze als phosphorsaure Salze enthalten waren. Xanthin hat einen unangenehmen bittersüssen Geschmack. Die wässrige Lösung ist gelb. Es ist löslich in Alkohol und bleibt beim Abdampfen in demselben Zustande wie vorher zurück. In Aether ist es unlöslich. Setzt man zu der wässrigen Lösung Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure und lässt einige Zeit lang sieden, so entwickelt sich ein eigenthümlicher Geruch, die Lösung wird nach und nach dunkelgrün und es setzt sich ein grünes Pulver ab. Dies ist der hauptsächlichste Charakter des Xanthins. Salpetersäure erzeugt dieses grüne Pulver nicht; das durch Salzsäure oder Schwefelsäure erzeugte grüne Pulver löst sich in siedender Salpetersäure nicht auf, wird aber in ein gelbes verwandelt. Essigsäure ist ohne alle Einwirkung. Oxalsäure bewirkt einen weissen Niederschlag von oxalsaurem Kalk. Zweifach-chromsaures Kali und Schwefelsäure sind selbst in der Siedehitze auf eine Xanthinlösung ohne Einwirkung. Auf Zusatz von Aetzkali

färbt sich die Lösung braun und beim Sieden entwickelt sich ein schwacher Ammoniakgeruch. Kalk- und Barytwasser, Bleizucker und Bleiessig, essigsaure Thonerde, Eisenoxyd und Kupferoxyd, salpetersaures Silberoxyd, Quecksilberchlorid und eine Leimlösung bewirken weder einen Niederschlag, noch eine Veränderung in der Xanthinlösung.

Wenn eine wässrige hellgelbe Lösung von Xanthin unter Zutritt der Luft auf dem Sandbade bis zur Syrupsconsistenz abgedampft, dieser Syrup darauf mit Wasser gemischt wird, und man den Process einige Male wiederholt, so wird die Flüssigkeit nach und nach dunkelbraun und es setzt sich aus derselben ein dunkelbraunes Pulver ab. Die braune Lösung giebt nun mit Bleizuckerlösung und Bleiessig einen dicken braunen Niederschlag. Die filtrirte Flüssigkeit ist gelb und nachdem das überschüssige Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff entfernt worden ist, erhält man beim Abdampfen der Flüssigkeit über Schwefelsäure einen farblosen oder hellgelben Syrup, der, wenn er wieder aufgelöst und die Flüssigkeit von Neuem verdampft wird, dunkelbraun wird und ein dunkelbraunes Pulver absetzt. Es ist wohl ausser Zweifel, dass dieser braune Körper ein Oxydationsprodukt des Xanthins und das Xanthin eine Art von Extraktivstoff ist, zu welchem sich das braune Pulver wie ein *Apothema* verhält. Das braune Pulver hat folgende Eigenschaften. Im trocknen Zustande bildet es eine dunkelbraune Masse, die sich leicht pulvern lässt. Es ist fast unlöslich in siedendem Wasser und siedendem Alkohol. Es verbrennt ohne Flamme unter Zurücklassung einer grossen Menge Asche. In concentrirter Schwefelsäure ist es mit dunkelbrauner Farbe löslich und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder gefällt. Verdünnte siedende Salpetersäure zersetzt es unter Entwickelung von salpetriger Säure und verwandelt es in eine gelblichrothe, flockige Substanz. Concentrirte Salpetersäure löst es in der Siedehitze unter vollständiger Zersetzung auf. Es löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit dunkelbrauner Farbe auf und wird aus dieser Lösung durch Säuren in hellbraunen Flocken gefällt. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorbaryum und Chlorcalcium braune Niederschläge.

Das dunkelgrüne Pulver, das durch die Einwirkung von Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure auf Xanthin erzeugt

worden ist, hat folgende Eigenschaften. Im trocknen Zustande ist es von dunkelolivengrüner Farbe. Es verbrennt mit Flamme unter Verbreitung eines Geruches nach verbranntem Holze, hinterlässt eine reichliche Menge Kohle, welche aber, ohne fixe Bestandtheile zu hinterlassen, verbrannt werden kann. Es zersetzt sich durch siedende verdünnte Salpetersäure und verwandelt sich in eine gelbe flockige Substanz. In concentrirter Schwefelsäure und in siedendem Alkohol ist es unlöslich. Beim Behandeln mit Aetzkali löst sich ein kleiner Theil mit brauner Farbe auf und wird aus der Lösung durch Säuren als dunkelbraunes Pulver abgeschieden, während ein anderer Theil als schwarzes Pulver ungelöst zurückbleibt.

Gebeiztes Zeug nimmt in einer siedenden Lösung von Xanthin keine Färbung an, wenn sich letzteres in gelbem, unoxydirtem Zustande befindet; war aber die Lösung an der Luft schon braun geworden, so nehmen die mit Thonerde und Eisenoxyd gebeizten Stellen eine braune Farbe an, während die ungebeizten Stellen, welche weiss bleiben sollten, eine bräunliche Färbung annehmen. Daraus folgt, dass Xanthin mit Unrecht zu den Farbstoffen des Krapps gezählt wird und dass demselben in Verbindung mit den beiden Harzen die Ungleichheit der Farben bei der Krappfärberei zugeschrieben werden muss. Bei der Umwandelung des Krapps in Garancin muss darauf gesehen werden, dass das Xanthin vollständig ausgeschieden wird.

Es bleibt mir nun noch übrig, einige Worte in Bezug auf den Nutzen der vorstehend beschriebenen Substanzen bei der Krappfärberei anzuführen. In meiner letzten Abhandlung habe ich leider einige Ansichten aufgestellt, die sich bei wiederholter und sorgfältiger Prüfung als irrig erwiesen. Es sind hauptsächlich zwei Punkte zu erörtern; welches nämlich die hauptsächlichste Substanz in der Krappfärberei sei und ob ferner eine gewisse Menge Kalk, entweder in der Pflanze oder in dem Farbebade nothwendig sei, um schöne und dauerhafte Farben zu erzeugen. In meiner letzten Abhandlung war ich der Meinung, dass nur Alizarin und Rubiacin sich bei dem Färbeprocess betheiligen, dass Rubiacin allein keine Farbe giebt, in Verbindung

aber mit einem Alkali oder einer alkalischen Erde, eine Doppelverbindung mit dem mit Eisenoxyd oder Thonerde verbundenem Alizarin eingeht und dadurch die Intensität der Farbe des Alizarins erhöht. Ich habe aber im Laufe meiner Untersuchungen die Ueberzeugung gewonnen, dass das Rubiacin, weder für sich noch in Verbindungen, irgend eine Farbe giebt, und dass, wie aus folgenden Untersuchungen hervorgehen wird, das Rubiacin überhaupt gar nicht zu den Farbstoffen gezählt werden kann.

Der durch Säuren in dem wässrigen Krappauszuge hervorgebrachte Niederschlag enthält allen freien Farbstoff der Krappwurzel und wirkt auf dieselbe Weise färbend, wie der Krapp selbst. Ich nahm ein Stückchen Zeug, auf welches drei Beizmittel in abwechselnden Streifen aufgedruckt worden waren, eins für roth, das andere für purpur, und das dritte für schwarz. Jeder Streifen war $\frac{1}{4}$ Zoll breit und zwischen jedem befand sich ein eben so breiter weisser Streifen. Das Stück wurde in lange Streifchen zerschnitten und diese letzteren zu folgenden Versuchen verwandt. Das Färben vermöge des Alizarins ist so stark, dass ein Viertelgran hinreichend war, um ein solches Stück zu färben; ich nahm ein bis zwei Gran krystallisirtes Alizarin, löste dasselbe in einer hinreichenden Menge Wasser, zu welchem etwas Aetzkali gesetzt worden war und theilte diese Lösung in Theile, welche $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$ und $\frac{1}{16}$ Gran Alizarin entsprechen, so dass beim Fällen derselben mit Chlorwasserstoffsäure, Abfiltriren und sorgfältigem Waschen des Niederschlages ganz kleine Quantitäten erhalten werden konnten. Durch Behandeln einer dieser Quantitäten mit Kalkwasser während des Filtrirens und Auswaschen des überschüssigen Kalkes erhielt ich kleine Mengen der Verbindung des Alizarins mit Kalk. Derselbe Process wurde befolgt, um kleine Quantitäten von Rubiacin, Alpha-Harz, Beta-Harz, Pektinsäure und Rubian und deren Kalkverbindungen darzustellen. Jeder Versuch wurde mit derselben Menge Wasser und so gut als möglich auch bei derselben Temperatur ausgeführt; die Dauer eines jeden Versuchs betrug ungefähr eine halbe Stunde. Die angewendeten Substanzen und ihre Quantitäten waren folgende:

1. $\frac{1}{8}$ Grn. Alizarin.

2. $\frac{1}{16}$ Grn. Alizarin.

3. $\frac{1}{16}$ Grn. Alizarin und $\frac{1}{16}$ Grn. Alizarin mit Kalk verbunden.

4. $\frac{3}{32}$ Grn. Alizarin und $\frac{1}{32}$ Grn. Alizarin mit Kalk verbunden.

5. $\frac{1}{8}$ Grn. Alizarin und $\frac{1}{8}$ Grn. Rubiacin.

6. $\frac{1}{8}$ Grn. Alizarin und $\frac{1}{8}$ Grn. Rubiacin mit Kalk verbunden.

7. $\frac{3}{32}$ Grn. Alizarin und $\frac{1}{32}$ Grn. Rubiacin mit Kalk verbunden.

8. $\frac{1}{8}$ Grn. Alizarin und $\frac{1}{2}$ Grn. Pektinsäure.

9. $\frac{1}{8}$ Grn. Alizarin und $\frac{1}{2}$ Grn. pektinsaurer Kalk.

10. $\frac{1}{8}$ Grn. Alizarin und $\frac{1}{8}$ Grn. Alpha-Harz.

11. $\frac{1}{8}$ Grn. Alizarin und $\frac{1}{8}$ Grn. Alpha-Harz mit Kalk verbunden.

12. $\frac{1}{8}$ Grn. Alizarin und $\frac{1}{8}$ Grn. Beta-Harz.

13. $\frac{1}{8}$ Grn. Alizarin und $\frac{1}{8}$ Grn. Beta-Harz mit Kalk verbunden.

14. $\frac{1}{8}$ Grn. Alizarin und $\frac{1}{8}$ Grn. Rubian.

15. $\frac{1}{8}$ Grn. Alizarin und $\frac{1}{8}$ Grn. Rubian mit Kalk verbunden.

Die erhaltenen Resultate waren folgende: No. 1 liess hinsichtlich der Schönheit der Farben nichts zu wünschen übrig. No. 2 war nur halb so dunkel. No. 3. war heller als No. 1, die weissen Stellen hatten einen röthlichen Schein. No. 4 war etwas dunkler als No. 3, aber nicht so dunkel als 1. No. 5 stand No. 1 bei weitem nach, das Roth hatte einen Stich ins Orange, der Purpur war röthlich und das Schwarz war braun, während das Weiss gelblich war. No. 6 war No. 1 gleich, aber in keiner Weise vorzüglicher. No. 7 war No. 4 ziemlich gleich. No. 8 war fast nicht gefärbt, roth, schwarz und purpur waren mehr angedeutet als ausgedrückt und es war, als ob die Färbung durch den zehnten Theil Alizarin, ohne Pektinsäure, hervorgebracht worden sei. No. 9 war No. 1 gleich. No. 10 war heller als No. 1, das Purpur war vorzüglich blass und röthlich, während die weissen Theile gelblich erschienen. No. 11 war No. 1 gleich, aber in keiner Beziehung vorzüglicher. No. 12 war genau wie No. 10, das Purpur hatte einen unangenehmen rothen Schein, während das Weiss gelblich erschien. No. 13 war No. 1 gleich. No. 14 und No. 15 waren beide No. 1 und folglich sich selbst gleich.

Aus diesen Versuchen lassen sich folgende Schlüsse ziehen. Alizarin erzeugt in der Färberei den meisten Effekt, wenn es für sich angewendet wird. Zusatz von Kalk, selbst in geringen Quantitäten, erhöht das Färbevermögen nicht, sondern neutralisirt umgekehrt den Effekt desjenigen Theiles Alizarin, der mit dem Kalk verbunden war. Rubiacin, Alpha-Harz und Beta-Harz wirken, wenn sie im freien Zustande mit Alizarin verbunden angewendet werden, alle auf dasselbe nachtheilig ein, sie schwächen das Roth, das Schwarz und namentlich das Purpur und färben die weissen Theile gelblich. In Verbindung mit Kalk sind diese Körper auf das Färbevermögen des Alizarins ohne allen Einfluss. Pektinsäure zerstört am meisten die Wirkung des Alizarins. Pektinsaurer Kalk ist vollkommen indifferent. Rubian, sowohl frei als auch mit Kalk verbunden, ist weder von vortheilhaftem noch nachtheiligem Einflusse. Aber von allen in dem Krapp enthaltenen Substanzen wirkt nur das Alizarin färbend, während alle andern im freien Zustande nachtheilig einwirken; diess ist am meisten bei der Pektinsäure der Fall. Wenn Alizarin und Pektinsäure gemeinschaftlich in dem Färbebade enthalten sind, so verbindet sich die Alizarinsäure vermöge grösserer Verwandtschaft mit dem Eisenoxyd und der Thonerde, und das Alizarin scheidet sich beim Erkalten des Bades krystallinisch aus, wie ich bei dem Versuch No. 8 zu bemerken Gelegenheit hatte. Dasselbe findet ohne Zweifel auch bei der Anwendung von Rubiacin oder den Harzen statt. Thonerde und Eisenoxyd verbinden sich vorzugsweise mit diesen Substanzen zu farblosen, oder unscheinbar gefärbten Verbindungen. Die Anwendung des Kalkes lässt sich daher leicht erklären; sie dient dazu, nicht das Färbevermögen des Krapps zu erhöhen, sondern die anderen Substanzen, die im freien Zustande nachtheilig einwirken, unschädlich zu machen. Wenn wir Krapp mit Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure behandeln, so entfernen wir aus dem Krapp den Kalk- und die Talkerde, und Pektinsäure, Rubiacin und die Harze werden frei; waschen wir darauf mit Wasser, so entfernen wir zwar die freie Säure, da aber die gemengten Substanzen in kaltem Wasser nur wenig löslich sind, so bleiben sie zurück und vermindern das Färbevermögen des Alizarins. Setzen wir aber bei dem Färben Kalk hinzu, so verbinden sich die mehr elektro-negativen

Körper, Pektinsäure, Rubiacin und die Harze mit der stärksten Base, dem Kalke, und das minder elektro-negative Alizarin mit den schwächsten Basen, dem Eisenoxyd und der Thonerde.

Wenn aber zu viel Kalk zugesetzt wurde, so verbindet sich auch das Alizarin mit demselben und das Eisenoxyd und die Thonerde bleiben farblos, weil sie keine freie Substanz finden, mit der sie sich verbinden könnten. Dieser Process ist also nun in Einklang mit unseren Kenntnissen über die relative Verwandtschaft der Basen und Säuren. Es ist wahrscheinlich, dass Kalk zu dem Gelingen dieser Operation nicht absolut nothwendig ist und dass derselbe durch Kali, Natron, Talkerde oder Baryt ersetzt werden kann; der Kalk ist aber die wohlfeilste Substanz und es würde von keinem praktischen Nutzen sein, ein Substitut desselben zu finden.

Ich habe im Vorstehenden das Xanthin ausser Acht gelassen. Während des Processes der Krappfärberei wird das Xanthin jedenfalls oxydirt und setzt sich an allen Theilen des Zeuges ab. Diese Substanz, eben so wie die Pektinsäure, das Rubiacin und die Harze werden nachher entfernt, indem man das Zeug durch eine siedende Lösung von Seife zieht. Das Alkali der Seife löst diese Substanzen auf, weil letztere zu den Alkalien mehr Verwandtschaft als zum Alizarin haben; die fette Säure bleibt auf dem Zeug in Verbindung mit Alizarin, Thonerde und Eisenoxyd zurück.

Um auf analytischem Wege zu beweisen, dass das Alizarin die Farbe erzeugende Substanz ist, nahm ich einige Ellen Zeug, das mit Krapp purpurroth gefärbt, aber nicht geseift worden war, behandelte dasselbe mit Salzsäure, welche das Eisenoxyd wegnahm und eine orangegelbgefärbte Substanz auf dem Zeuge zurückliess. Nachdem das Zeug zur Entfernung aller Säure mit Wasser ausgewaschen worden war, wurde dasselbe mit Aetzkali behandelt. Die dadurch erhaltene braunrothe Lösung wurde mit einer Säure übersättigt, der erhaltene rothbraune Niederschlag auf einem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen und darauf mit siedendem Alkohol behandelt. Die dunkelgelbe Lösung wurde der freiwilligen Verdunstung überlassen, wodurch sich Krystalle von Alizarin mit einem dem Beta-Harz ähnlichen Pulver, und einigen gelblichen Blättchen, die wahrscheinlich Rubiacin waren, gemengt ausschieden. Es blieb ein

brauner, in Alkohol unlöslicher Rückstand, der sich zum Theil in siedendem Wasser löste und nichts als Pektinsäure war. Als ich ein Stück Zeug, das mit Krapp gefärbt und dann geseift worden war, erst mit Salzsäure und dann mit Aetzkali behandelte, so erhielt ich eine purpurrothe Lösung, in welcher Säuren einen gelben Niederschlag erzeugten. Dieser Niederschlag wurde eben so wie der andere mit siedendem Alkohol behandelt; es entstand eine gelbe Flüssigkeit, die beim Abdampfen Krystalle von Alizarin und eine weisse Masse einer fetten Säure gab. Es blieb ein harter, in Alkohol unlöslicher Körper zurück.

Vorstehende Beobachtungen sind für die Bereitung und Behandlung des Garancins nicht ohne Interesse. Garancin ist bekanntlich der technische Name für ein Krapppräparat, das man erhält, indem man Krapp mit heisser Schwefelsäure behandelt, bis dieselbe eine dunkelbraune Farbe angenommen hat, dann Wasser zusetzt, die Flüssigkeit abgiesst und den Rückstand mit Wasser wäscht, bis alle Säure entfernt ist. Der Vorzug des Garancins vor dem Krapp besteht darin, dass ersteres schöner färbt, dass die Stellen, die weiss bleiben sollen, keine braune oder gelbliche Färbung annehmen und dass endlich das Färbevermögen des Garancins grösser ist, als das des Krapps. Diese Effekte sind verschiedenen Ursachen zugeschrieben worden. Es steht fest, dass die Schwefelsäure Gummi, Schleim, Zucker zerstört und den Farbstoff unangegriffen lässt; daher rührt die Schönheit der Garancinfarben. Das verhältnissmässig grössere Färbevermögen des Krapps rührt daher, dass ein Theil des Farbstoffs in dem Krapp in Zellen eingeschlossen ist, der durch Wasser nicht gelöst werden kann; die Schwefelsäure zerstört aber die Zellen und macht den Farbstoff frei. Dieser Ansicht könnte der Einwurf gemacht werden, dass concentrirte Schwefelsäure, obgleich ohne alle Einwirkung auf Alizarin, keine der nachtheiligen Substanzen in dem Krapp, das Xanthin ausgenommen zerstört, während das Rubiacin, die Harze und die Pektinsäure sich der Einwirkung entziehen; so weit als diess das Holz betrifft, kann ich versichern, dass die Operation eben so gut gelingt, wenn wir so verdünnte Säure anwenden, dass die Holzfaser nicht zerstört wird. Ich glaube, dass die Superiorität des Garancins zwei Ursachen zugeschrieben werden kann. Erstens ist, wie ich schon oben angeführt habe, ein

Theil des Farbstoffs in der Wurzel an Kalk- oder Talkerde gebunden, wodurch derselbe unlöslich und zum Färben untauglich ist; durch die Säure wird diese Kalk- und Talkerde entfernt und das Alizarin freigemacht. Zweitens wird das Xanthin, welches nachtheilig auf die Krappfärberei einwirkt, durch das Waschen mit kaltem Wasser entfernt. Wurde heisse Säure angewendet, so wird das Xanthin oder ein Theil desselben in eine dunkelgrüne Substanz verwandelt, die ich oben als das Produkt der Einwirkung der Schwefelsäure oder der Salzsäure auf das Xanthin bezeichnete. Es muss nochmals angeführt werden, dass Rubiacin, die Pektinsäure und die beiden Harze, eben sowohl als das Alizarin unverbunden, nach dem Behandeln mit Säuren zurückbleiben. Daher ist es nothwendig, irgend eine Base zuzusetzen, damit die ersteren Körper sich mit derselben verbinden. Ich glaube, dass die Garancinfabrikanten sich zu diesem Zweck des kohlensauren Natrons bedienen, sich aber mit grösserem Vortheil einer geringen Menge Kalkwassers bedienen würden.

Ich bemerke schliesslich, dass die in der letzten und in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche mit Krapp von Avignon angestellt worden sind. Die Bestandtheile und Eigenschaften des holländischen Krapps, der oft sehr verschieden ist, bleiben noch zu untersuchen übrig.

Ich wurde ferner veranlasst, den Farbstoff des Fisetholzes zu untersuchen, den ich bereits rein dargestellt habe. Die Untersuchung ist aber noch nicht so weit gediehen, um dieselbe veröffentlichen zu können.

XXXVIII.
Untersuchung eines neuen gelben Farbstoffs (Wongshy).

Von

W. Stein in Dresden.

(Aus dem Polyt. Centralblatt v. Hülsse u. Stöckhardt. 1849. Lieferung 19.)

Unter der Benennung *Wongshy* ist am Ende des vorigen Jahres ein neues Material zum Gelbfärben versuchsweise von Batavia nach Hamburg gebracht worden, wovon ich der Güte des Herrn Kaufmann Vollsack (Farbmaterialien-Grossogeschäft) eine Probe verdanke. Ob und mit welchem Erfolge davon eine Anwendung zum Färben bis jetzt gemacht worden ist, konnte nicht ermittelt werden; es wird daher, was ich im Folgenden darüber mitzutheilen habe, vielleicht nicht unwillkommen sein.

Das neue Farbmaterial besteht aus den Samenkapseln einer Pflanze, welche nach dem Ausspruche des Herrn Hofrath Reichenbach zur Familie der *Gentianeen* gehört. Die Form der einfächerigen Kapseln ist länglich eirund, am Stielende in eine Spitze ausgezogen, am entgegengesetzten stumpfern mit dem vertrockneten sechslappigen Kelche gekrönt. Die Grösse derselben ist verschieden, doch beträgt durchschnittlich die Länge 1,5—2″ und der Durchmesser an der dicksten Stelle ungefähr 0,5″. Die Farbe ist ungleichförmig röthlichgelb, an einzelnen Stellen bald dunkler bald lichter. Die Beschaffenheit der Oberfläche ist mehr und weniger unregelmässig wellig mit 6—8 Längsrippen. Der Geruch ist sanfranartig, hintennach honigähnlich. Die Schale ist ziemlich hart und spröde, wird aber beim Kauen schnell schleimig, den Speichel gelb färbend und wenig bitter schmeckend; im Wasser quillt sie stark auf. Im Innern der Kapseln befinden sich, ohne Befestigung an den Wänden, in einer verhärteten Pulpa liegend und durch dieselbe fest mit einander verbunden, kleine dunkelrothgelbe Samen mit chagrinartig rauher Oberfläche, deren ich in einer derselben 108 zählte. Diese Samen sind ziemlich hart, beim Kauen nur langsam erweichend, ohne auffallenden Geschmack, jedoch nach einiger Zeit auf der

Zungenspitze ein schwaches eigenthümlich säuerlich-süsses Brennen hervorbringend, was an die Wirkung des *Paragayroux* erinnert. Die Pulpa dagegen, durch welche sie verkittet sind, besitzt einen stark bittern Geschmack, der sich besonders im hintern Theile des Gaumens bemerkbar macht.

Der Embryo besteht aus amylumhaltigen Zellen und ist von Albumen umgeben, was sich sehr deutlich durch Jod erkennen lässt, welches den Embryo durch und durch blau färbt, die ihn umgebende Masse aber nicht verändert. Auspräparirt zeigt er unter dem Mikroskope zwei Samenlappen; besonders deutlich zeigt sich die dicotyledonische Beschaffenheit an einem Querschnitte des Samens, welcher durch den Embryo geht. Zugleich bemerkt man hierbei, dass der Farbstoff vollkommen amorph, in den nach innen gelegenen Zellen der Samenhülle gelb mit einem schwachen Stiche ins Grünliche, in den nach Aussen liegenden dagegen purpurroth erscheint. Auch in den Schalen lässt sich durch Jod Amylum nachweisen und unter dem Mikroskope erkennt man neben orange und roth gefärbten Zellen auch solche, am äussern Rande liegend, deren Inhalt eine schwach grünliche Färbung besitzt.

An Wasser geben die Wongshyfrüchte, besonders zerstossen, leicht, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als beim Kochen, Farbstoff ab, welcher eine so bedeutende Theilbarkeit besitzt, dass 2 Theile der gestossenen Kapseln 128 Th. einer Flüssigkeit liefern, die in einem cylindrischen Gefäse von weissem Glase, dessen Durchmesser 3″ im Lichten beträgt, noch hoch weingelb gefärbt erscheint. Der concentrirte Auszug ist sehr schleimig und besitzt eine feuerrothe Farbe, welche bei starker Verdünnung, indem das Roth verschwindet, in Goldgelb übergeht.

Auch Spiritus von 80% Tr. ebensowohl als absoluter Alkohol nehmen, mit den gestossenen Früchten digerirt, eine feuerrothe Farbe an, die beim Verdünnen gleichfalls Goldgelb wird.

Aether färbt sich damit bei gewöhnlicher Temperatur weingelb bis braungelb und hinterlässt, nach dem Verdampfen, ein dickliches gelbbraunes Oel, welches den Geruch der Früchte, einen milden, schwach bitterlichen Geschmack besitzt, bei 0° nur eine geringe Menge festen Fettes aussondert und, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul geschüttelt, selbst nach längerem Stehen, nicht dick wird, demnach zu den austrocknenden Oelen

gehört. Durch Verseifen lassen sich daraus vollkommen farblose Fettsäuren erhalten; die Farbe des Oels ist sonach durch einen geringen Gehalt mitausgezogenen Farbstoffs bedingt.

Fettes Oel nimmt weder bei gewöhnlicher Temperatur noch in der Hitze Farbstoff aus den Früchten auf.

Der wässrige Auszug gelatinirt auf Zusatz von Alkohol und die gelblich gefärbte Gallerte lässt sich durch Auswaschen mit Weingeist vollkommen farblos darstellen. Sie bildet getrocknet eine durchscheinende Masse (in einem Versuche, wo ich sie aus der gegohrenen Farbstofflösung abschied, erhielt ich sie nicht gallertartig, sondern in weichen Flocken, die nach dem Trocknen weiss und undurchsichtig blieben, im Uebrigen jedoch sich der durchscheinenden Substanz ähnlich verhielten), die sich im Wasser zu einem dicklichen Schleim langsam auflöst. Diese Lösung wird durch Säuren nicht gefällt; Aetznatron bringt nur im Ueberschusse eine gallertartige Abscheidung hervor, in geringer Menge zugesetzt, bleibt die Flüssigkeit klar, scheidet alsdann aber auf Zusatz von Säure gallertartige Flocken aus. Aehnlich verhält sich kohlensaures Kali, mit dem Unterschiede, dass ein Ueberschuss erst nach längerer Zeit ein gallertartiges Dickwerden der Flüssigkeit bewirkt, und dass durch Säuren eine kleinflockige Ausscheidung erfolgt. Von Barytwasser wird die Lösung so vollständig gefällt, dass die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit beim Verdampfen auf Platinblech und Glühen des Rückstandes nichts Organisches mehr erkennen lässt. Auch Kalkwasser bringt eine ähnliche Fällung hervor und Bleiessig erzeugt einen gallertartigen Niederschlag.

Das angeführte Verhalten stimmt mit dem des Pektins überein, wie es Frémy in seiner neuesten Arbeit*) beschrieben hat, und es ist hiernach in den Wongshyfrüchten eine namhafte Menge Pektin enthalten.

Wenn die durch Alkohol vom Pektin befreite Flüssigkeit mit wenig essigsaurem Kupferoxyd und mit einer reichlichen Menge Aetznatron versetzt, zum Kochen erhitzt wird, so scheidet sich Kupferoxydul ab. Es ist sonach auch Zucker vorhanden, dessen Gegenwart sich überdies auch dadurch zu erkennen giebt,

---

*) Dies. Journ. XLV, 385.

dass die zerstossenen Früchte, mit Wasser angerührt, an einem mässig warmen Orte leicht in Gährung übergehen. Bei dieser Gährung, welche in einem Versuche länger als 3 Wochen fortdauerte, entwickelte sich eine grosse Menge Kohlensäure und anfangs ein bierähnlicher Geruch, der später in den der Buttersäure oder Baldriansäure überging. Als ich nun die gegohrene Flüssigkeit der Destillation unterwarf, erhielt ich ein Destillat, welches keinen Alkohol, sondern nur eine Spur von Essigsäure und Buttersäure enthielt. In der rückständigen Flüssigkeit konnte ich weder Milchsäure, noch Mannit auffinden. Diese Gährungserscheinüng weicht sonach wesentlich von der sogenannten Schleimgährung ab, bei welcher bekanntlich der Zucker in Kohlensäure, Gummi, Milchsäure und Mannit, gleichfalls ohne Bildung von Alkohol, zersetzt wird.

Leimlösung erzeugt in dem wässrigen Auszuge eine Spur eines Niederschlages, von Gerbstoff herrührend;

Zinnchlorür bei gewöhnlicher Temperatur auch nach längerer Zeit keine Veränderung; beim Aufkochen einen dunkelorangefarbigen Niederschlag;

Bleizucker keine Veränderung;

Bleiessig bei gewöhnlicher Temperatur Trübung; beim Aufkochen einen orangefarbigen Niederschlag;

Eisenvitriol verändert die Farbe in dunkel Braungelb, ohne dass, weder kalt, noch beim Aufkochen, ein Niederschlag erfolgt;

Alaun*), essigsaure Thonerde und essigsaures Zinkoxyd bringen erst beim Aufkochen gelbe Niederschlage hervor;

Barytwasser schon bei gewöhnlicher Temperatur einen gelben Niederschlag, der beim Aufkochen einen Stich ins Röthliche annimmt;

Kalkwasser einen rein gelben Niederschlag, der durch Aufkochen seine Farbe nicht ändert. Gyps- und Chlorcalciumlösung werden dadurch, selbst kochend, nicht gefällt; auch Brun-

---

*) Ein Versuch, welchen ich anstellte, um zu prüfen, ob mit Alaun durch Fällung mit Pottasche eine schöne Lackfarbe erhalten werden könne, lieferte kein befriedigendes Resultat, indem überhaupt nur wenig Farbstoff auf diese Weise mit der Thonerde sich niederschlug, durch Auswaschen aber fast vollständig wieder getrennt wurde.

nenwasser mit einem bedeutenden Gehalt an kohlensaurem Kalk schlug, selbst in der Wärme, den Farbstoff nicht nieder; er ist sonach nicht im Stande die Verbindungen des Kalks mit Säuren zu zersetzen.

Gegen die Auflösung des vom Pektin vollständig befreiten Farbstoffs verhalten Baryt- und Kalkwasser sich etwas anders, indem die Niederschläge erst beim Aufkochen entstehen und in beiden Fällen orange gefärbt sind.

Aetznatron, Aetzammoniak und kohlensaures Kali machen die Farbe dunkler und nuanciren sie in Braun. Diese Erscheinung gehört aber nicht dem Farbstoffe selbst an, sondern rührt von der Einwirkung der Alkalien auf den vorhandenen Schleimzucker und einen sehr bittern, leicht veränderlichen Stoff her, den ich nicht zu isoliren im Stande war. Gleichzeitig ist beim Aufkochen der Flüssigkeit, wenn kohlensaures Kali oder Aetznatron angewendet wurden, durch im obern Theil des Gefässes angebrachtes rothes Lackmuspapier die Entwickelung von Ammoniak wahrzunehmen.

Salpetersäure, in geringer Menge und bei gewöhnlicher Temperatur, verändert die Flüssigkeit nicht; in grösserer Menge zugesetzt, macht sie das Roth aus der Farbe der Flüssigkeit verschwinden und diese erscheint rein, obgleich nur noch schwach gelb gefärbt. Jeder Tropfen Säure erzeugt, indem er in die Flüssigkeit fällt, einen grünlichen Schein. Hierin liegt eine entfernte Aehnlichkeit mit dem Safrangelb, welches durch Salpetersäure grün gefärbt wird.

Englische Schwefelsäure färbt kalt braungelb; durch Kochen wird die Flüssigkeit gelbgrün im durchgehenden, dunkelgrün im zurückgeworfenen Lichte; nach einiger Zeit scheiden sich olivenfarbene Flocken ab, während die Flüssigkeit braunröthlich erscheint.

Salzsäure bringt gleichfalls bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung in der Flüssigkeit hervor, beim Erhitzen wird dieselbe aber, schon ehe sie ins Kochen kommt, im durchgehenden Lichte gelbgrün, im zurückgeworfenen dunkelgrün gefärbt. Es scheiden sich bald dunkelgrüne Flocken ab und die Flüssigkeit zeigt eine braunröthliche Färbung. Auch diese Reaktion, welche den Auszug der Wongshyfrüchte von den Lösungen aller übrigen bekannten gelben Farbstoffe unterscheidet, wird nicht

durch den reinen Farbstoff, sondern durch den eben erwähnten Bitterstoff hervorgebracht und kann aus diesem Grunde nicht angewendet werden, um die auf Zeugen befestigte Wongshyfarbe zu erkennen, weil der Bitterstoff sich nicht mit der Faser verbindet.

Weinsäure und Citronensäure verändern die Farbe ins Braunroth. Metallisches Zink unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure, entfärbt die Flüssigkeit bis zum Blassgelben; die Farbe wird aber an der Luft nicht wieder hergestellt und Wollenzeug dadurch nur schwach gefärbt.

Unvollständige Entfärbung bewirken schweflige Säure und Schwefelwasserstoff; die gänzliche Entfärbung aber ist jedoch nur schwierig durch die Einwirkung von Chlorwasser zu erreichen. Um die Anwendbarkeit des Wongshyfarbstoffes in der Färberei zu ermitteln, wurde 1 Th. der gestossenen Kapseln mit 20 Th. lauwarmen Wassers während 12 Stunden und unter öftern Umrühren stehen gelassen und hierauf die Flüssigkeit abgeseiht. Auf diese Weise wird der Farbstoff am schnellsten ausgezogen, ohne dass wie es beim Aufkochen geschehen würde die Flüssigkeit durch Kleisterbildung allzu schleimig wird.

Mit diesem Auszuge wurde nun gehörig vorbereitetes Wollenzeug theils ohne alle Beize, theils gebeizt mit Alaun, Zinnchlorür, essigsaurer Thonerde und Bleiessig, bei einer Temperatur von circa 40° (bei höherer Temperatur fällt die Farbe unrein aus) ausgefärbt*). Es ergab sich, dass das ungebeizte Zeug bei einmaligem Ausfärben schön und gleichförmig orange gefärbt worden war. Von den vorgebeizten Proben war die mit Alaun und essigsaurer Thonerde besser, als mit Zinnchlorür; am wenigsten zufriedenstellend aber die mit Bleiessig gebeizte ausgefallen. Der Farbenton war durch die drei erstgenannten Beizmittel nicht verändert, jedoch waren sie weniger intensiv gefärbt und weniger gleichförmig vom Farbstoff durchdrungen. Durch nochmaliges Ausfärben gaben indessen die Proben mit Alaunbeizen ganz zufriedenstellende Resultate. Auch mit Seide verbindet sich der Farbstoff leicht und gleichförmig, indem er ihr

*) Hier muss ich bemerken, dass es mir, trotz wiederholter Versuche, nicht gelungen ist, ein gutes Grün mit dem Wongshygelb darzustellen.

eine sehr feurige goldgelbe Färbung ertheilt, so dass ich auch in diesem Falle der unmittelbaren Färbung vor der durch Beizen vermittelten den Vorzug gebe. Baumwolle lässt sich, wie vorauszusehen war, nur mit Hülfe von Beizmitteln färben und zwar schien mir Zinnbeize die besten Resultate zu liefern; die Farbe schien orange von einem für das Auge sehr angenehmen Ton.

Die Farbe sowohl auf Wolle, als auch auf Seide und Baumwolle widersteht der Seife ganz vollkommen, wird aber durch Alkalien gelb, durch Säuren und Zinnsalz ins Rothe nuancirt. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich dieselbe von der Farbe des Orleans, mit der sie, wie später noch deutlich werden wird, im Uebrigen grosse Aehnlichkeit besitzt, eine Aehnlichkeit, die leider auch in der Einwirkung des Lichtes auf dieselbe hervortritt. Am Lichte bleicht nämlich die Farbe auf Baumwolle sehr bald und zwar am schnellsten; weniger schnell auf Wolle und hier wiederum zeigt sie sich haltbarer auf der ungebeizten Probe; am längsten widersteht sie dem Lichte auf Seide, so zwar, dass sie hier im Vergleich mit den übrigen bekannten gelben Farben wohl zu den besten wird gezählt werden können.

Durch Anbeizen von Wollenzeug mit Kalkwasser und Ausfärben in der kochenden Farbeflüssigkeit erhielt ich ein schönes Gelb mit einem schwachen Stiche ins Röthliche, was der Seife vollkommen und der Einwirkung des Lichtes besser, als das Orange widersteht. Von Alkalien, Säuren und Zinnsalz wird es weniger als das Orange, jedoch in ähnlicher Weise verändert. Verschiedene sehr schöne Nuancen von Gelb lassen sich aber erhalten, wenn man der Farbflüssigkeit Pottasche oder Aetzkali zusetzt und bei gewöhnlicher Temperatur das ungebeizte Zeug ausfärbt. Die Verbindung der Farbe mit der Faser erfolgt schnell, sehr gleichförmig und intensiv. Durch Zusatz von 1 Th. Pottasche auf 30 Th. Farbeflüssigkeit wurde ein Gelb erhalten, welches durch eine geringe Beimischung von Roth besonders feurig erschien; durch Zusatz der doppelten Menge Pottasche ein lebhaftes Gelb mit einem schwachen Stiche ins Grüne. Ein noch grösserer Zusatz von Pottasche ist nicht anwendbar, weil dadurch die Farbe stumpf und unrein wird. Aetzkali, anstatt der Pottasche angewendet, liefert im ersten Falle ein reines, lebhaftes Gelb, dem weniger Roth beigemischt ist, als dem durch

die Mitwirkung der Pottasche erhaltenen; im letzten Falle ein schönes Canariengelb mit einem Stiche ins Grüne. Ammoniak wirkt ähnlich wie Pottasche und Aetzkali, doch enthält die Farbe unter allen Umständen mehr Roth. Etwas verschieden nuancirt erscheint auch die Farbe, wenn das Zeug zuerst in der unveränderten Farbeflüssigkeit ausgefärbt und dann, nach dem Auswässern, in ein alkalisches Bad gebracht wird.

Für Seide und Baumwolle ist die Wirkung der Alkalien eine ähnliche, doch tritt sie weniger auffallend hervor, weil die Seiden- und Baumwollenfaser den Farbstoff überhaupt in geringerer Menge aufnehmen als die Wolle.

Dass diese Farbe der Seife widersteht, versteht sich von selbst, sie widersteht aber auch besser, als die orange der Einwirkung des Lichtes und wenn man die so gefärbten Zeuge durch ein Essig- oder Salzsäurebad gehen lässt, so erhält man ein lebhaftes Morgenroth.

Dieses interessante Verhalten, welches der Wongshyfarbstoff mit dem des Orleans gemein hat, findet seine Erklärung in dem chemichen Charakter des erstern, der eine schwache Säure darstellt. In Folge dessen ist er im Stande, sich mit den Alkalien und wie die Fällung durch Baryt- und Kalkwasser beweist, den alkalischen Erden zu verbinden. Die Verbindungen mit jenen besitzen eine rein gelbe Farbe und werden durch stärkere Säuren zersetzt, wobei der in Freiheit gesetzte Farbstoff mit lebhaft zinnoberrother Farbe sich abscheidet.

Der so abgeschiedene Farbstoff ist aber nicht mehr der, welcher ursprünglich in der wässrigen Auflösung sich befand, denn er ist völlig unlöslich in Wasser geworden und wird nur in geringer Menge und mit goldgelber Farbe, von absolutem Alkohol, Aether und von Spiritus von 80% Tr. gelöst. Seine Farbe ist feucht, zinnoberroth, getrocknet im reinsten Zustande braunroth, ähnlich dem Ratanhiaextrakt, leicht pulverisirbar; wenn er aber noch Zucker und Fett beigemischt hält, so hat er in dickeren Lagen eine schöne gelblich-rothe Farbe, in dünnen Lagen ist er gelb und durchscheinend und wird an der Luft feucht. Beim Erhitzen des reinen Stoffes auf Platinblech entwickelt sich zuerst ein gelber Dampf und die Farbe wird an einzelnen Stellen rein gelb; später tritt Schwarzwerden, Schmelzen und Verkohlen ein. Die zurückbleibende Kohle ist schwer verbrennlich,

die gelben Dämpfe verdichten sich, wenn die Probe in einem Glasröhrchen angestellt wird, zu gelben ölartigen Tropfen. Durch concentrirte Schwefelsäure wird er kaum wahrnehmbar blau, und die Säure färbt sich mit derselben Farbe, die schnell in Violet und Braunroth übergeht, während der Farbstoff langsam sich auflöst. Durch Wasser wird nur eine schmutzig graugelbliche, flockige Substanz aus dieser Lösung abgeschieden.

Mit dem Blauwerden des Orleans durch Schwefelsäure hat indessen das eben angeführte Verhalten des Wongshyfarbestoffs durchaus keine Aehnlichkeit, denn die Flüssigkeit wird nie, wie dies beim Orlean der Fall ist, rein blau gefärbt, sondern von vorn herein, und nur einen Augenblick violet.

In Aetzammoniak und Aetznatron ist er mit goldgelber Farbe leicht löslich.

Um ihn rein darzustellen, muss man den durch absoluten Alkohol erhaltenen Auszug der zerstossenen Wongshykapseln durch Destillation vom Alkohol trennen und den Rückstand mit Aether behandeln, um ihn vom Fett zu befreien, ihn alsdann in Wasser auflösen und die Lösung durch Bleizucker unter Zusatz von Ammoniak fällen; den gut ausgewaschenen Bleiniederschlag aber, mit Wasser angerührt, durch Schwefelwasserstoff zersetzen.

Wenn man alsdann die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit mit Salzsäure erhitzt, so färbt sie sich grün und dampft man sie ab, so erhält man nur eine geringe Menge eines braunen, in Wasser nicht mehr auflöslichen Stoffes; jedenfalls ein Zersetzungsprodukt des schon erwähnten Bitterstoffes, der indessen zum grössten Theile, neben dem Fette, in den Aether übergeht*). Behandelt man nun das getrocknete Schwefelblei mit absolutem Alkohol, so färbt er sich gelb und hinterlässt nach dem Verdampfen**) den zinnoberrothen, endlich braunroth er-

*) Um denselben aus der ätherischen Lösung rein darzustellen, liess ich den Aether verdampfen, behandelte den Rückstand mit Wasser in dem ich zur Abscheidung des Fettes, Kochsalz löste, entfernte das Fett durch Filtration, dampfte die Flüssigkeit bei 40° R. ab und zog den Rückstand mit Alkohol aus. Durch Verdampfen des Alkohols erhielt ich nur einen braunen, nicht mehr bittern Rückstand, der auch in Wasser nicht mehr löslich war.

**) Hierbei bemerkte ich ein einziges Mal in der durch Abdampfen concentrirten Lösung mit Hülfe der Loupe einzelne weisse nadelförmige Krystalle neben dem amorphen Farbstoffe.

scheinenden Farbstoff. Die Ausbeute ist indessen so gering, dass ich mit der erhaltenen Menge leider nicht im Stande war eine Elementaranalyse vorzunehmen. Unter Anwendung der Levol'schen Probe habe ich indessen keinen Stickstoff gefunden, noch durch Kochen mit Aetzlauge einen Schwefelgehalt entdecken können. Die Unlöslichkeit des Farbstoffs in Wasser nach seiner Abscheidung aus der Verbindung mit basischen Oxyden im Gegensatze zu seiner Leichtlöslichkeit in demselben, bevor er mit Basen verbunden war, veranlasste mich, einige Versuche zur Aufklärung dieser Erscheinung anzustellen. Dass weder der Zucker, noch das Pektin die Löslichkeit des Farbstoffs bedingen können, bewies einestheils der Umstand, dass aus einer noch zuckerhaltigen Lösung, nachdem sie mit Aetznatron aufgekocht worden war, der Farbstoff durch Essig abgeschieden wurde, und dass der rein dargestellte weder in einer reinen Pektinlösung, noch in einer mit Zucker vermischten, löslich war. Es war mir indessen auffällig, dass die Abscheidung durch Säuren nur nach dem Aufkochen der wässrigen Farbstofflösung mit Aetznatron sogleich erfolgte, bei gewöhnlicher Temperatur aber längere Zeit bedurfte. Hieraus musste ich schliessen, dass der Farbstoff sich ursprünglich in einer Verbindung befinden müsse, die erst durch Kochen mit Aetznatron vollständig zersetzt werde. Ich glaubte eine Ammoniakverbindung annehmen zu dürfen, da ich wie schon früher erwähnt, beim Kochen mit Aetznatron Ammoniakentwickelung bemerkt hatte. Diese Entwickelung war aber bei gewöhnlicher Temperatur kaum bemerkbar und durch Zusatz von Chlorplatin wurde, selbst beim Abdampfen der Flüssigkeit, kein Platinsalmiak gebildet. Dies scheint demnach die Ansicht zu rechtfertigen, dass der Wongshyfarbstoff eine Amidverbindung sei und diese Ansicht wird noch dadurch unterstützt, dass der Farbstoff nach dem Aufkochen der Lösung mit Aetzammoniak nicht durch Säuren abgeschieden werden kann, dagegen aus der wässrigen Lösung, die nur noch zuckerhaltig war, beim Kochen mit Salzsäure abgeschieden wurde, wobei er allerdigs nicht seine zinnoberrothe Färbung zeigte, sondern wohl durch die Zersetzungsprodukte des Zuckers, braungelb gefärbt erschien.

Die endliche Entscheidung dieser Frage durch die Elementaranalyse des löslichen, so wie des unlöslichen Farbstoffs war

mir für jetzt wegen Mangels an Material unmöglich, doch hoffe ich später darauf zurückkommen zu können.

Schliesslich will ich nur noch erwähnen, dass die Wongshyfrüchte 5 $\frac{0}{0}$ Asche enthalten. Das Verbrennen derselben (im gestossenen Zustande) erfolgte bei geringer Hitze und besonders vollständig, wenn ich sie mit Platinpulver vermischt hatte. Ich bemerkte in einigen Versuchen (ohne Anwendung von Platin) bei einer gewissen Erhitzung jedesmal ein plötzliches und lebhaftes vollständiges Verbrennen, so dass ich auf den Gedanken kam, es möchten die Früchte wohl Salpeter enthalten. Ich zog deshalb die durch absoluten Alkohol vom Farbstoff möglichst befreiten Früchte mit Wasser aus und suchte in diesem Auszuge mit Hülfe von Eisenvitriol die Salpetersäure zu entdecken, erhitzte auch eine andere Portion mit Schwefelsäure, konnte aber in beiden Fällen keine Spuren davon auffinden. Die Asche der Wongshyfrüchte wird leicht feucht, und braust mit Säuren stark auf. Sie wurde mit Salpetersäure gesättigt und die Phosphorsäure nach H. Rose's Methode mittelst Quecksilber, die übrigen Bestandtheile nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt.

100 Theile Asche enthielten hiernach:

Phosphorsäure	10,27	= 5,75 O
Kieselerde	4,00	
Schwefelsäure	0,93	
Chlor	0,55	
Kalk	11,96	= 3,36 O
Magnesia	3,47	
Eisenoxyd	5,51	
Natron	11,35	
Kali	29,19	
	77,23.	

Die durch Salpetersäure neutralisirte Auflösung der Asche wurde durch salpetersaures Silberoxyd schön gelb gefällt, und die in dem Kalk enthaltene Sauerstoffmenge steht zu der in der Phosphorsäure in demselben Verhältniss, wie in einem basischphosphorsauren Kalke nach der Formel $3CaO, P_2O_5$. Ob beide Stoffe auch in der That sich in dieser Weise mit einander verbunden befinden, lasse ich unerörtert, da durch H. Rose's Arbeit deutlich genug dargethan ist, wie wenig wir bis jetzt überhaupt auch über die Verbindungszustände der unorganischen Bestandtheile der Pflanzen aus den Resultaten der Aschenanalysen einen Schluss zu machen berechtigt sind. Die grösste Menge

der hier aufgeführten basischen Oxyde muss in den Wongshyfrüchten an Pflanzensäuren gebunden gewesen sein, da sie in der Asche mit Kohlensäure vereinigt waren. Die Menge derselben ergiebt sich zu 21,67%, wenn die Alkalien als kohlensaure gedacht werden, und der sich hiernach noch ergebende Verlust von 1,10% ist ohne Zweifel als mit der Magnesia verbundene Kohlensäure zu betrachten, welche beim Einäschern bei Gegenwart kohlensaurer Alkalien, nur unvollständig von der Magnesia getrennt wurde.

XXXIX.

Chemische Untersuchungen zur Pathologie der Cholera.

Von

Dr. *L. Güterbock* in Berlin.

Die folgenden Untersuchungen sind im 2. Cholerahospital in Gemeinschaft mit Dr. Leubuscher, welcher daselbst als Assistenzarzt fungirte, angestellt worden. Veranlasst wurden sie durch eine Beobachtung, welche ich während der vorjährigen Epidemie gemacht hatte: dass die wasserhellen Darmentleerungen in 3 Fällen von asphyctischer Cholera kein Eiweiss, geringe Spuren organischer Bestandtheile, dagegen eine reichliche Menge Kochsalz enthielten*). Auf diesen Punkt haben wir vorzugsweise unsre Aufmerksamkeit gerichtet, wozu in diesem Jahre angestellte, gleichlautende Beobachtungen aus Frankreich um so mehr noch aufforderten. Wir hatten uns leider erst gegen Ende der Epidemie dieser Arbeit unterziehen können, so dass wir mitten in derselben von dem plötzlichen Aufhören der Seuche überrascht wurden. Dies zur Entschuldigung so mancher Lücken, deren wir uns sehr wohl bewusst sind, und auf welche wir selber noch aufmerksam machen werden.

---

*) Vergl. Beobachtungen über die epidemische Cholera von B. Reinhardt und R. Leubuscher im Archiv für pathol. Anatom. von Kirchow und Reinhardt Bd. II, S. 413.

Das angewendete Verfahren war folgendes: Nachdem das specifische Gewicht und die Reaktion der Flüssigkeit bestimmt war, wurde ein Theil filtrirt, um die organischen Bestandtheile zu bestimmen, dann eine gewisse Quantität davon (in einigen Fällen vom Filtrat) abgewogen, im Wasserbade abgedampft und zwar so lange, als noch ein Gewichtsverlust stattfand. Der abgedampfte Rückstand giebt die Menge der festen Bestandtheile überhaupt. Sodann wurde er verbrannt, wieder gewogen, um die Menge der feuerbeständigen Salze zu bestimmen, dann mit destillirtem Wasser angerührt, und da er gewöhnlich alkalisch reagirte, mit Salpetersäure angesäuert, wobei zugleich die darin enthaltene Kohlensäure sich durch stärkeres oder geringeres Aufbrausen zu erkennen gab, dann durchfiltrirt, hinlänglich ausgesüsst, mit salpetersaurem Silber in Ueberschuss versetzt, bis sich kein Chlorsilber mehr absetzte. Das Chlorsilber ward auf schwedischem Filtrirpapier abgeschieden, ausgewaschen, getrocknet, geschmolzen und abgewogen. Nachdem in dem Filtrat das überschüssige Silber durch Chlorwasserstoffsäure wieder gefällt worden war, bestimmten wir allerdings nur qualitativ die noch darin enthaltenen Alkalien und Erden.

Daraus, dass diese so wie Kali nur in Spuren vorhanden waren, liess sich schon der indirekte Schluss ziehen, dass das Chlor mit Natron verbunden sein musste was die charakteristische Krystallform beim Eindampfen noch genauer bestätigte. Berechnet wurde das Chlornatrium aus dem gefundenen Chlorsilber nach den in H. Rose's analytischer Chemie angegebenen Verhältnissen. — Auf die Gegenwart der Erden wurde durch Liquor Kali carbonici geprüft; Magnesia durch Zusatz von Ammoniak im Ueberschuss als flockiger in Säuren wieder löslicher Niederschlag (bei Gegenwart von Phosphorsäure) erkannt, Kalk nach Neutralisation mit Ammoniak durch Oxalsäure, Kali nach Zusatz von Alkohol durch alkoholische Lösung des Platinchlorids, Schwefelsäure durch Versetzung der sauren Flüssigkeit mit salpetersaurem Baryt, Phosphorsäure am deutlichsten als phosphorsaures Silberoxyd nach Abscheidung des Chlorsilbers und Neutralisation. — Auf Eiweiss ward durch Kochen und durch Zusatz von Salpetersäure geprüft. Mehrfach erschien beim Zusatz von Salpetersäure und nachfolgendem Erwärmen eine lebhafte rosenrothe Färbung, auf welche zuerst Wittstock auf-

merksam gemacht, und die er von der Gegenwart einer harnsauren Verbindung ableiten zu müssen glaubte. F. Simon (Handbuch der medic. Chemie Bd. II, S. 494), welcher ebenfalls diese Erscheinung beobachtet, hat jene Deutung widerlegt und die Färbung als Einwirkung der Salpetersäure auf eine eigenthümliche Modification des Gallenpigments betrachtet. Auch wir konnten uns nicht von der Anwesenheit der Harnsäure überzeugen. —

Mehrmals bewirkte Essigsäure eine Trübung oder fein flockige Gerinnung, die sich im Ueberschuss der Säure klärte oder ganz löste. Kaliumeisencyanür verursachte in der sauren Lösung eine Fällung. Nach dieser Probe haben wir die Anwesenheit von Caseïn angenommen. — Auf Gallenfarbstoffe wurde nach der von Brücke angegebenen Weise untersucht, indem Salpetersäure in die gallenhaltige Flüssigkeit gegossen, und dann ein bis zwei Tropfen Schwefelsäure hinzugethan wurde.

Die einzelnen Untersuchungen sind folgende:

A. Sedes.

1. Lehmann, Constabler, kräftiger Mann von 31 Jahren; vollkommene Asphyxie, schon 2 Stunden nach der Aufnahme gestorben. In der Anstalt hatte er zwei Stuhlentleerungen, die erste ward untersucht, ein gewöhnlicher Reiswasserstuhl mit grossen Flocken, die zweite enthielt Blut; alkalisch.

Specifisches Gewicht 1,007.

Es sind enthalten in 100 Theilen:

Wasser	97,414
Feste Bestandtheile	2,586
Organische	0,594
Feuerbeständige Salze	1,992
Chlornatrium	1,147
Kohlensaures Alkali Phosphorsaure Magnesia Spur von schwefelsaurem Alkali	} 0,845.

Nur eine Spur von Eiweiss wurde in diesem Stuhlgange gefunden.

2. Jordan, Tuchmacher, 36 Jahr alt; Asphyxie nicht vollkommen; nach einigen Wochen geheilt entlassen. Die erste Entleerung in der Anstalt wird untersucht, sie ist grünlichgelb, sehr wässrig, ganz geruchlos, von fast urinösem Ansehen, alkalisch.

Specif. Gewicht 1,006.

Das Filtrat enthält in 100 Theilen:

Wasser	98,654
Feste Bestandtheile	1,346
Organische	0,077
Feuerbeständige Salze	1,269
Chlornatrium	0,434
Die übrigen Salze	0,835.

Unter letzteren war vorwiegend kohlensaures Natron, nächstdem fand sich phosphorsaure Magnesia, Spur von Kalk, Spur von schwefelsaurem Kali. Weder durch Erhitzen noch durch Salpetersäure liess sich Eiweiss entdecken.

3. Heintz, Arbeitsmann, 39 Jahr alt, ist von der Cholera genesen. Der erste Reiswasserstuhl nach seiner Aufnahme (er war am Nachmittag zuvor erkrankt) wird untersucht: Gelbliche Flüssigkeit mit grossen Flocken, alkalisch.

Spec. Gewicht 1,007.

Es sind enthalten in 100 Theilen:

Wasser	98,397
Feste Bestandtheile	1,003
Organische	0,130
Feuerbeständige Salze	1,473
Chlornatrium	0,388
Kohlens. Natron (vorwiegend) Phosphors. Magnesia und Kalk Spur von schwefelsaurem Natron	1,085.

Nur eine Spur von Eiweiss wurde aufgefunden.

4. Frau Hergerberg, in den 60 Jahren, sehr decrepid, bald nach der Aufnahme gestorben. Grünlicher, sehr wässriger Stuhl mit wenigen, kleinen Flocken, alkalisch.

Spec. Gewicht 1,006.

Es sind enthalten in 100 Theilen:

Wasser	99,028
Feste Bestandtheile	0,972
Organische	0,122
Feuerbeständige Salze	0,850
Chlornatrium	0,619
Die übrigen Salze	0,231.

Unter letzteren ist vorwiegend kohlensaures Natron, dann phosphorsaure Magnesia und Kalk, ferner nur eine Spur einer schwefelsauren Verbindung. Es liess sich nur eine Spur von Albumin und Caseïn auffinden.

5. Dobberitz, Frau von 74 Jahren; asphyctisch, 3 Tage nach der Aufnahme gestorben. Stuhl vom 2. Tage, grünlich, sehr wässrig mit grossen Flocken, alkalisch.

Spec. Gewicht 1,006.

Es sind enthalten in 100 Theilen:

Wasser	98,897
Feste Bestandtheile	1,103
Organische	0,294
Feuerbeständige Salze	0,809
Chlornatrium	0,451
Die übrigen Salze	0,358.

Letztere waren dieselben wie im vorigen Fall. Unter den organischen Bestandtheilen fand sich nur eine Spur von Albumin, doch eine grössere von Caseïn.

6. N. N., kräftiger Mann in den mittleren Lebensjahren, schon 2 Stunden nach seiner Aufnahme im Choleraspital No. 4, ohne dass eine Ausleerung weiter erfolgte, im Stadium der Asphyxie gestorben. Die bei der Sektion am nächsten Morgen aus dem *Dünndarm* genommene Flüssigkeit stellt ein trübes Serum mit röthlichem Schimmer dar, das nur wenige Blutkörperchen, aber viel Darmepithelium enthält, schwach alkalisch.

Es enthält in 100 Theilen:

Wasser	98,116
Feste Bestandtheile	1,884
Organische	0,924
Feuerbeständige Salze	0,960
Chlornatrium	0,707
Phosphors. Kalk und Magnesia Kohlensaures Natron Spur von schwefelsaurem Kali	0,253.

Unter den organischen Bestandtheilen war Eiweiss vorwiegend, beim Kochen sich in grossen Flocken absetzend, und nächst ihm in nicht geringer Menge Caseïn. Auch Gallenfarbstoff liess sich nachweisen.

7. Ostwald, Stubenmaler, 24 Jahr alt, starb 2 Tage nach seiner Aufnahme asphyctisch. Reiswasserstuhl mit grossen Flocken, dunkelgrün gefärbt, alkalisch.

Spec. Gewicht 1,008.

Das Filtrat enthält in 100 Theilen:

Chlornatrium *) 0,533.

Die übrigen nur in geringer Menge vorhandenen Salze bestanden aus phosphorsaurem und kohlensaurem Alkali.

Eiweiss wurde nicht gefunden. Trotz der dunkelgrünen Färbung, wies die Probe mit Salpeter- und Schwefelsäure keinen Gallenfarbstoff nach.

8. Buck, Arbeitsmann, 32 Jahr alt, asphyctisch, genesen. Gelblicher Reiswasserstuhl mit vielem Schleim und Flocken, alkalisch.

Spec. Gewicht 1,006.

Das Filtrat enthält in 100 Theilen:

Chlornatrium 0,423.

Die übrigen nur in geringer Menge vorhandenen Salze bestanden vorzugsweise aus kohlensaurem Natron, nächstdem ward nur eine Spur von phosphorsaurer Magnesia aufgefunden. — Unter den organischen Substanzen wiederum nur eine Spur von Albumin. Die Reaktion auf Biliphaëin fehlte nicht.

B. Vomitus.

1. Richter, Riemergesell, 26 Jahr alt; leichtere Form, ist genesen. Erbrechen vom 4. Tag der Krankheit, mässig grün mit wenigen Flocken, sonst klar, neutral.

Spec. Gewicht 1,005.

Das Filtrat enthält in 100 Theilen:

Wasser	99,048
Feste Bestandtheile	0,952
Organische	0,389
Feuerbeständige Salze	0,563
Chlornatrium	0,281
Phosphorsaure Magnesia Kohlensaures Natron Schwefelsaures Natron (Spur)	0,282.

Eiweiss ist nicht gefunden worden.

*) Eines Versehens wegen können wir in diesem und dem folgenden Fall nur die quantitative Bestimmung des Chlornatriums anführen. In diesen beiden Fällen, so wie im zweiten, ist nur das Filtrat untersucht worden, woraus sich zwar beim Vergleich mit den übrigen Fällen ein kleiner Fehler ergiebt, der indessen in Bezug auf den Gehalt des Chlornatriums unberücksichtigt bleiben kann, da dieses im Filtrat vollständig gelöst enthalten ist.

2. Dobbritz, Mädchen von 27 Jahren, asphyctich, genesen. Erbrechen vom 2. Tage der Krankeit, ganz wasserhell, neutral.

Spec. Gewicht 1,001.

Es waren enthalten in 100 Theilen:

Wasser	99,649
Feste Bestandtheile	0,351
Organische	0,117
Feuerbeständige Salze	0,234
Chlornatrium	0,090
Kohlensaures Alkali Phosphorsaurer Kalk Spur von schwefelsaurem Natron	0,144.

Eiweiss war nicht in der Flüssigkeit vorhanden.

3. Henkel, Mädchen von 19 Jahren, asphyctisch, genesen. Wasserhelles Erbrechen vom 2. Tage der Krankheit, schwach sauer.

Spec. Gewicht 1,001.

Es waren enthalten in 100 Theilen:

Wasser	99,583
Feste Bestandtheile	0,417
Organische	0,250
Feuerbeständige Salze	0,166
Chlornatrium	0,077
Phosphors. Magnesia und Kalk Kohlens. Natron Spur von schwefelsaurem Natron	0,089.

Eiweiss war nicht vorhanden.

4. Stöhr, 22 Jahr alt, asphyctisch. Ganz wasserhelles Erbrechen vom ersten Tag, neutral.

Spec. Gew. 1,001.

Eines Fehlers wegen können wir nur den Procentgehalt des Kochsalzes angeben.

Es sind in 100 Theilen:

Chlornatrium 0,078.

Die von französichen Beobachtern mitgetheilten Resultate sind folgende: Nach Corenwinder in Lille (*Comptes rendus des séances de l'académie des sciences*) enthielten die Darm-

entleerungen Cholerakranker nicht immer Eiweiss oder nur in geringer Quantität. Bei 3 Analysen fand er:

Eiweiss.	Kochsalz.	Wasser.
0,28	0,384	98,76
—	0,380	98,96
0,086	0,504	98,18.

In dem Inhalt des Dünndarms war der Eiweissgehalt zwischen 1,5 und 2,2. Ferner macht Mialhe (*Gazette medic. 1849, No. 14*) der *Académie de medécine* die Mittheilung, dass er, wie Andral dies schon früher von den Stühlen und dem Erbrechen Cholerakranker constatirt hätte, nie Albumen, sondern nur Albuminose gefunden habe, eine Substanz, welche wie Albumen durch Einwirkung von mehreren Metallsalzen, von Chlor, von Tannin coagulirt, aber nicht durch Einwirkung der Hitze und Säuren, selbst nicht von Salpetersäure*).

Dagegen berichtet Masselot aus der Cholera-Abtheilung von Lévy im *Val de Grâce* (*Gazette médic.* 1849, No. 16), dass in 12 Stühlen durch Salpetersäure und Erhitzen ein starker, weisser, flockiger Niederschlag erschien, in 9 Fällen mit Salpetersäure nur eine weisse Wolke, löslich im Ueberschuss der Säure, beim Kochen eine milchweisse Färbung; nur in 4 Fällen, wo die Krankheit noch im Beginn war, hatte weder Säure noch Hitze eine Veränderung zur Folge. Bei der aus dem Darme genommenen Flüssigkeit zeigte sich in 6 Fällen ein starker Niederschlag, in einem Falle ein geringer, und nur in 2 Fällen keine Spur von Albumen. In 4 Fällen ist in Bezug auf den *Eiweiss*gehalt eine vergleichende Untersuchung der Darmentleerungen und den Inhaltes des Darmes nach dem Tode vorgenommen worden.

---

*) Albuminose ist dieselbe Substanz, die Mulder *Bioxyprotein* nennt (cf. Löwig die Chemie der organischen Verbindungen 1846. Bd. 1, S. 506). Die Bildung einer so grossen Quantität von Albuminose leitet Mialhe von einem gährenden Principe ab, da es weiter nichts wäre als das *residuum* der Zersetzung eiweisshaltiger Substanzen. Zur Heilung der Cholera müsste man also gährungswidrige Substanzen geben, wie Blei, Kupfer, Silbersalze, Säuren, Tannin, das wegen seiner geringen Einwirkung auf die Mucosa noch am passendsten wäre. Unglücklicher Weise haben aber alle diese Substanzen andere Nachtheile, die ihren Gebrauch in den erforderlich grossen Dosen verbieten.

Sie ergab in 100 Theilen:

	Nach dem Tode.	Während des Lebens.
1.	4,241	2,211
2.	3,422	2,001
3.	3,036	1,456
4.	2,221	1,113.

Der im Jahr 1831 von Wittstock angestellten Untersuchungen müssen wir hier noch erwähnen (Poggendorff's Annalen Bd. 24), so weit sie den von uns angeregten Punkt betreffen. Das specifische Gewicht der Darmentleerungen schwankte zwischen 1,0073 und 1,0082; sie waren immer alkalisch. Beim Eindampfen des nicht ganz klaren Filtrates setzten sich Eiweissflocken (?) ab. Wir führen eine Analyse desselben (nach W. berechnet) in nachfolgender Tabelle auf; stellen daneben eine von F. Simon angestellte Analyse der Darmentleerung einer an *sporadischer* Cholera schwer erkrankten Frau, ferner ein aus unseren Untersuchungen der Darmentleerungen Cholerakranker gezogenes Mittel, daneben das Mittel der angeführten Untersuchungen von Corenwinder, und fügen endlich noch zum Vergleiche die Analyse der normalen menschlichen Excremente nach Berzelius bei, so weit sich der Wassergehalt, die festen, die organischen Bestandtheile, die Salze, das Chlornatrium aus den Angaben berechnen liessen.

	Wittstock Cholera 1831.	F. Simon Cholera sporad.	Leubuscher u. Güterbock.	Corenwinder.	Berzelius. Normaler Darmkoth.
Wasser	97,8	98,00	98,419	98,64	75,30
Feste Bestandtheile	2,2	2,00	1,581	1,36	24,70
Organische	—	0,56	0,356	—	23,50
Feuerbeständ. Salze	—	1,4	1,225	—	1,20
Chlornatrium	1,3	—	0,588	0,417	0,28.

Aus dieser Tabelle ist zuvörderst ersichtlich, dass unsere Analysen mit denen der angeführten Schriftsteller übereinstimmen, und somit in diesen ihre Bestätigung finden.

In folgenden Sätzen wollen wir versuchen, die Resultate der bisher angeführten Untersuchungen noch genauer zu beleuchten:

1) Am überwiegendsten ist in den Stuhlentleerungen Cholerakranker der Wassergehalt, er beträgt über 98% (in dem von Wittstock angeführten Fall und unserem Fall No. 1 etwas

weniger), im Fall No. 4 sogar über 99%, während der normale Darmkoth nur 75,3% Wasser enthält. Daraus ist auch das geringe specifische Gewicht jener Darmentleerungen erklärlich, welches zwischen 1,006 und 1,008 schwankte. Eine solche Verdünnung zeigt kaum irgend ein Excret des Körpers, selbst der Harn nur in seltenen Krankheitsfällen.

2) Es folgt hieraus, dass der Gehalt an festen Bestandtheilen ein äusserst geringer ist; er variirt in den von uns angeführten Fällen von 0,972 bis 2,586; durchschnittlich beträgt er etwas über $1\frac{1}{2}$%, nach Corenwinder nicht einmal so viel.

3) Unter den festen Bestandtheilen bilden die feuerbeständigen Salze den überwiegendsten Theil, durchschnittlich fast $\frac{4}{5}$ (nach Simon $\frac{7}{10}$) derselben, während die organischen Bestandtheile nur etwas über $\frac{1}{5}$ betragen. Dagegen findet im normalen Darmkoth das umgekehrte Verhältniss statt; hier bilden die organischen Substanzen den Hauptbestandtheil, nach Berzelius $\frac{15}{20}$ der festen Bestandtheile, nach H. Rose (Fleitmann) $\frac{8}{10}$. Der Salzgehalt in den Cholerastühlen variirte zwischen 0,809 und 1,992%, während der Gehalt an organischen Substanzen zwischen 0,077 und 0,924%; am grössten war letzterer in dem nach dem Tode aus dem Darm entnommenen Inhalt, doch überwogen auch in diesem Fall die unorganischen Bestandtheile die organischen. *Trotz der enormen Verdünnung beträgt der Gehalt der Cholerastühle an feuerbeständigen Salzen im Mittel unserer Analysen noch mehr als der des normalen Darmkothes,* nämlich 1,225.

4. Unter den feuerbeständigen Salzen ist in den Cholerastühlen am vorherrschensten das Chlornatrium, es beträgt durchschnittlich fast die Hälfte, in einigen Fällen sogar fast $\frac{3}{4}$ derselben. *Die Cholerastühle enthalten im Durchschnitte über ein halbes Procent Kochsalz* (genau 0,588; nach Corenwinder etwas weniger 0,417; in dem Falle von Wittstock bedeutend mehr 1,3), während der normale Darmkoth nach Berzelius nur 0,28% enthält*). *Hiernach enthalten die Cholerastühle durchschnittlich mehr als doppelt so viel Kochsalz als der normale Darmkoth.* Nach der von H. Rose ange-

*) Unter den Salzen der getrockneten Excremente ist merkwürdiger Weise das Chlornatrium gar nicht aufgeführt (Thierchemie p. 260). Sollte es ganz gefehlt haben?

führten neusten, in seinem Laboratorium von Fleitmann angestellten Analyse der festen Excremente würde dieses Verhältniss noch ein ungleich grösseres sein; denn hier fand sich unter 100 Theilen sämmtlicher Salze der Excremente nur 0,58 Chlornatrium (Poggendorff's Annalen 1849 Hft. 3). *Hiernach würden die Cholerastühle sogar 100 Mal soviel Kochsalz enthalten als die normalen Excremente.* Der Kochsalzgehalt schwankte in den von uns angeführten 8 Fällen von 0,388 bis 1,147%. Mit Ausnahme des Falles No. 6. (Darminhalt nach dem Tode) übertraf der Gehalt an Kochsalz bei weitem die organischen Substanzen. Die Menge des Chlornatrium ist übrigens so bedeutend, dass es nach Abdampfen der Flüssigkeit oft schon mit unbewaffnetem Auge an der charakteristischen Krystallform erkannt werden kann. – Dass die Vermehrung des Kochsalzes mit der Vermehrung des Wassers oder der Verminderung der organischen Substanzen namentlich in Proportion stände (wie Reinhardt und Leuburscher l. c. p. 413 vermuthet haben), hat sich weder aus unsern Untersuchungen noch aus denen von Corenwinder herausgestellt. Auch der Angabe Wittstock's (l. c.), dass der Inhalt des Dünndarms weniger Chlornatrium enthalte als die Stuhlentleerung, müssen wir widersprechen.

5. Nächst dem Chlornatrium ist unter den Salzen das kohlensaure Natron am vorwiegensten. Zum grössten Theil rührt wohl die Kohlensäure von der Umwandlung organischer Bestandtheile beim Verbrennen her; indessen brausen auch frische Stuhlentleerungen Cholerakranker beim Zusatz von Mineralsäuren etwas auf, ein geruchloses Gas entwickelnd. — Auffallend ist in den Cholerastühlen der Mangel an Kali, welches unter den Salzen der normalen Excremente einen Hauptbestandtheil bildet; nach H. Rose (Fleitmann) beträgt Kali und Kalihydrat 22,49% der Salze, während wir in 4 Fällen nur Spuren desselben, und in den andern gar kein Kali gefunden haben.

6. Die organische Materie der Cholerastühle besteht wie bekannt, grossen Theils aus Schleim und Resten von Darmepithelium. Allgemein war bisher die Ansicht verbreitet, dass sie auch reich an Eiweiss seien. Sowohl unsere Untersuchungen, wie die von Corenwinder haben dieselbe widerlegt. Wir haben entweder gar kein oder nur geringe Spuren von Albumin

gefunden, nur in dem Inhalt des Dünndarmes, nach dem Tode entnommen, eine grössere Menge, womit auch die Angaben andrer Beobachter übereinstimmen. Massselot giebt dagegen eine grössere Menge Eiweiss an, und führt die Fälle, in denen sie geringer war oder ganz fehlte, als Ausnahme oder gelindere Formen an. Es ist indessen nicht unwahrscheinlich, dass jene zugleich Blut enthielten, da ihre Farbe mit der des Fleischwassers verglichen wird, ein Moment, das bei der Beurtheilung des Eiweissgehalts wohl zu berücksichtigen ist. Die von uns angeführten Fälle waren sämmtlich frei von Blutbeimischung, mit Ausnahme des sechsten Falles, in welchem diese übrigens nur eine geringe gewesen. — Neben dem Eiweiss haben wir fast in allen Fällen, in welchen wir darauf prüften, eine geringe Quantität von Caseïn gefunden, eine bedeutendere in dem nach dem Tode entnommenen Darminhalte, wo die Reaktion mit Essigsäure besonders auffällig und charakteristisch gewesen. Wir gestehen indessen, dass diese Angabe noch einer weiteren Prüfung bedarf.

7. Die durch Erbrechen entleerte Flüssigkeit reagirt neutral oder schwach sauer (während die Darmentleerungen immer alkalisch sind). Sie ist, wie sich erwarten liess, noch reicher an Wasser als die Darmentleerung; sie enthält über 99% Wasser daher auch ihr specifisches Gewicht sich dem des reinen Wassers nähert. Die grünlich gefärbte war reicher an festen Bestandtheilen als die ganz wasserhaltige, in der ersten auch der Salzgehalt beträchtlicher, erreichte jedoch auch in diesem Falle nicht die Hälfte des durchschnittlichen Salzgehaltes der Darmentleerungen. Im Durchschnitt betrugen die feuerbeständigen Salze fast die Hälfte der festen Bestandtheile, indessen ist das Verhältniss zwischen Salzen und organischen Materien nicht so constant wie bei den Darmentleerungen; so überwogen im 9ten Falle die organischen Theile die unorganischen, während in den beiden andern diese überwiegend waren. Ebenso unbeständig zeigte sich das Verhältniss des Kochsalzes zu den übrigen Salzen, in keinem Falle aber übertraf die Menge des Chlornatriums die der übrigen Salze. Auch der Procentgehalt des Kochsalzes schwankte sehr, von 0,077 bis 0,281, jedenfalls war er aber bedeutend geringer als der der Darmentleerungen, durchschnitt-

lich nicht der vierte Theil. — Eiweiss ist in dem Erbrochenen nicht vorhanden gewesen.

Das Hauptresultat dieser Untersuchungen wäre demnach, dass *die Darmleerungen in der Cholera asiatica ungemein wasserreich, sehr reich an unorganischen und arm an organischen Bestandtheilen sind, und eine auffallend grosse Menge Kochsalz enthalten,* wie solche im normalen Darmkoth nicht angetroffen wird. Eiweiss ist in ihnen nur in geringer Menge oder gar nicht vorhanden. Der Darminhalt scheint während seines Durchganges durch den Darm eine Veränderung zu erleiden, nicht nur in der Art, dass das abgestossene Epithelium, wie bereits nachgewiesen, zerfällt, sondern auch in seiner chemischen Mischung, indem der Inhalt des Dünndarmes reicher an organischen Bestandtheilen, an Eiweiss ist, als das durch den *anus* Entleerte.

Die Zunahme des Kochsalzes in den Stuhlentleerungen Cholerakranker hat eine Abnahme desselben in der Flüssigkeit aus welcher es in den Darm gelangt sein musste, nämlich im Blute vermuthen lassen. Die schnelle Abnahme der diesjährigen Epidemie hat uns indessen verhindert uns dieser Untersuchung zu unterziehen, indem wir hierzu nicht die genügende Menge Blut aus dem lebenden Körper erhalten konnten, das Blut aus dem Kadaver uns aber nicht massgebend für quantitative Untersuchungen erschien. Wir beschränken uns deshalb, die neuerdings von Corenwinder angestellten Untersuchungen hier anzuführen, wobei wir bemerken, dass schon O'Shaughnessy, Rayer und Mulder (vergl. Lehmann's Lehrbuch der physiolog. Chemie 2. Aufl. Bd. I, S. 442) eine Verminderung des Salzgehaltes des Blutes in der Cholera gefunden haben wollen. Corenwinder (l. c.) fand im Blute aus dem Kadaver:

	Wasser.	Kochsalz.
1.	75,330	0,185
2.	75,110	0,275
3.	75,110	0,212
4.	71,000	0,069.

Die Zusammensetzung des Serums während des Lebens ergab:

Wasser	87,000
Eiweiss	9,558
Kochsalz	0,531.

Er folgert daraus: 1) Die Menge des trocknen Rückstandes steigt im Blute; der Kochsalzgehalt vermindert sich in verschiedener Quantität und kann bis zu einem Fünftel des Gewichtes im gesunden Blut herab sinken. 2) Die Zusammensetzung des Serums erleidet keine besondere Veränderung*).

Wenn auch fernere Untersuchungen, namentlich von frisch aus der Ader des Lebenden gelassenem Blute diese Angaben bestätigen sollten, so ist doch bei der enormen Vermehrung des Kochsalzes in den Darmentleerungen Cholerakranker, welche, wenn man die gewiss genaueste Analyse der normalen Excremente nach H. Rose dem Vergleich zu Grunde legt, das Hundertfache beträgt, noch ein anderes Moment in Rechnung zu bringen. Nach H. Rose's Untersuchungen (l. c.) wird die grösste Menge des Chlornatriums durch den Harn aus dem Körper entfernt, und zwar 600 Mal so viel, als durch die festen Excremente**). Da nun die Harnsecretion während der Cholera stockt, so ist es mehr als wahrscheinlich, dass dieses Salz auch aus dieser Ursache in so grosser Menge in den Darm ausgeschieden wird. Schon hieraus allein; auch ohne Annahme der noch keineswegs

---

*) Diese ganze Notiz der *Comptes rendues* erscheint uns als eine höchst ungenaue. Denn die Zusammensetzung des Serums während des Lebens passt eher auf gesundes Blut, als auf das von Cholerakranken; auch würde nicht einzusehen sein, weshalb das Blut in der Cholera während des Lebens so auffallend mehr Kochsalz enthalten sollte, als nach dem Tode. Unbegreiflich klingt ferner der Schluss, „dass die Zusammensetzung des Serums keine besondere Veränderung erleide", welcher andrerseits wiederum glauben lässt, dass doch die angeführte Analyse Blutserum *Cholerakranker* betreffen solle. Denn wenn das Kochsalz im Blute wirklich vermindert ist, so muss es doch nothwendig auch im Serum vermindert sein, welches das Chlornatrium gelöst enthält.

**) Die während 4 Tagen entleerten festen und flüssigen Excremente von einem gesunden, 20jährigen Mann wurden getrennt gesammelt und einer Analyse unterworfen. Es waren enthalten im

	Harn.	Faeces.
unorganische Bestandtheile	59,585 Grm.	10,422 Grm.

Unter 100 Theilen der unorganischen waren im

	Harn.	Faeces.
Chlornatrium	57,03	0,58.

Hiernach berechnet sind in 4 Tagen entleert durch

	Harn.	Faeces.
Chlornatrium	33,98 Grm.	0,060 Grm.

constatirten Verminderung des Chlornatriums im Blute der Cholerakranken würde sich die so auffällige Vermehrung des Kochsalzes in den Cholerastühlen erklären lassen.

C. *Galle.*

Wir führen hier zwei Untersuchungen an, bei welchen ganz in der Art, wie bei den frühern verfahren wurde. Wir wählten Fälle von Typhoid, wo sich eine helle, sehr flüssige Galle vorfindet, während die Galle im asphyctischen Stadium gewöhnlich dick, zähe und lebhaft gefärbt ist. Der erste Fall betraf einen Arbeitsmann, der am siebenten Tage nach seiner Aufnahme am Typhoid starb, der zweite eine Frau, die am neunten Tage der Krankheit dem Typhoid unterlag. Die Galle des ersten Falles war hellgrün, die des zweiten mehr bräunlich, beide sehr flüssig, sie reagirten alkalisch.

Es waren in 100 Theilen:

	1.	2.	Gesunde Menschengalle nach Berzelius.
Wasser	94,068	93,638	90,74
Feste Bestandtheile	5,932	6,362	9,26
Organische	4,903	4,910	8,30
Feuerbeständige Salze	1,029	1,452	0,96
Chlornatrium	0,427	0,262	0,364 (Lehmann.)

Die übrigen Salze bestanden aus phosphorsaurem Kalk und Magnesia, kohlensaurem und schwefelsaurem Natron, im ersten Falle fand sich nur eine Spur von Kali, im zweiten fehlte dieses. Beide Gallen waren eiweisshaltig.

Zum Vergleich haben wir in obiger Tabelle die Analyse der Galle eines gesunden Menschen nach Berzelius, so weit sich aus dem Angeführten die betreffenden Bestandtheile berechnen liessen, beigefügt. Der Chlornatriumgehalt ist von Lehmann (l. c.) angegeben. Es ergiebt sich hieraus, dass die von uns untersuchten Gallen bedeutend wasserhaltiger sind, als die des gesunden Menschen; demnach sind auch die festen Bestandtheile vermindert. Die Menge der organischen Bestandtheile ist absolut und relativ vermindert, die der feuerbeständigen Salze vermehrt, besonders im zweiten Falle; das Verhältniss des Chlornatriums war nicht constant, in dem einen Fall grösser, in dem

andern geringer, als das in der gesunden Galle. — In einem andern Fall (ebenfalls bei einem Typhoid), wo sich die Galle durch ihre ganz helle Farbe auszeichnete, wurde qualitativ auf Cholestearin untersucht, und durch kochenden absoluten Alkohol eine nicht unbeträchtliche Menge ausgezogen.

Endlich führen wir noch an, dass wir einige Untersuchungen auf *Harnstoff* unternommen haben, die freilich kein Resultat lieferten. Es waren besonders im vorigen Jahre so viele Stimmen laut geworden, welche die ganzen Choleraerscheinungen auf eine harnstoffige Diathese, auf übermässige Menge von Harnstoff im Blute beziehen wollten. Zunächst wurden zwei Reiswasserstühle (die wir gleich den früher untersuchten frei von Harnbeimischung wussten) der Untersuchung unterworfen. Sie wurden zur Syrupsconsistenz abgedampft, wobei eine gelbe klebrige Masse zurück blieb, bestehend aus einer weichen, leicht zerreiblichen Substanz und aus einer grossen Menge schon mit blossem Auge erkennbarer, glänzender, harter Krystalle, die unter dem Mikroskop grösstentheils Hexaëder und Drusen von Würfeln, aber auch einzelne sechsseitige Säulen darstellten. Dieser Rückstand ward mit absolutem Alkohol so lange ausgezogen, als sich noch etwas darin auflöste. Nach der Verdampfung des Alkohols wurde dann der Rückstand in Wasser gelöst, durchfiltrirt, zur Syrupsconsistenz eingedickt, dann zur Abkühlung mit Eis umlegt, und mit Salpetersäure im Ueberschuss vermischt, um salpetersauren Harnstoff herauskrystallisiren zu lassen (cf. F. Simon l. c. Bd. II, p. 92), was jedoch nicht geschah; auch unter dem Mikroskop konnten keine Krystalle nachgewiesen werden.

Eben so wenig gelang es uns nach der angegebenen Methode in zwei Untersuchungen von Blut Harnstoff zu entdecken. Das eine war einer Asphyctischen wenige Stunden nach dem Tode aus dem Herzen entnommen; das andere vom Schröpfen eines Asphyctischen. Es ist möglich, dass die Menge des zur Untersuchung angewandten Blutes zu gering war, oder dass die Krankheit in beiden Fällen zu rasch verlief (sie dauerte nur wenige Stunden), als dass die Folgen der Stockung der Nieren-

secretion schon hätten eintreten können, da von Heinz, früher von Reiny und O'Shaughnessy und neuerdings von Garrod Harnstoff im Blute Cholerakranker nachgewiesen ist. Indessen bemerkt auch letzterer, ihn in einigen Fällen nicht gefunden zu haben*) —

XL.

Ueber die Zusammensetzung des Niederschlags, welchen basisch-essigsaures Bleioxyd in löslichen Cyanmetallen hervorbringt.

Von

Emil Erlenmeyer.

Schon vor einiger Zeit habe ich den Niederschlag, welcher durch basisch-essigsaures Bleioxyd in löslichen Cyanmetallen hervorgebracht wird und in den meisten Lehrbüchern als einfach Cyan-Blei aufgeführt ist, der Analyse unterworfen und beabsichtigte damals, auch sein Verhalten in höherer Temperatur so wie gegen Reagentien genauer zu studiren. Die dazu nöthige Zeit war mir aber bisher nicht vergönnt, und weiss ich auch vor der Hand nicht, wie bald ich die angefangene Arbeit fortsetzen kann; deshalb will ich es nicht unterlassen, meine bis jetzt erhaltenen Resultate als vorläufige Notiz zu veröffentlichen. Bevor ich jedoch dazu übergehe, muss ich hier einer Arbeit von Herrn L. Kugler**) gedenken. Dieser hat einen Niederschlag analysirt, welcher sich durch Einwirkung von basich-essigsaurem Bleioxyd auf Blausäure unter Zusatz von Ammoniak gebildet hatte, aber seine Resultate stimmen nicht mit

---

*) In der Epidemie von 1837 in Berlin hatte ich im Blute Cholerakranker, welche von vollkommener Harnverhaltung litten, deutliche Mengen von Harnstoff nachweisen können. Vergl. Poggend. Ann. XLIV, 318. Dies. Journ. XI, 458. Md.

**) Annalen d. Chem. und Pharm. Bd. LXVI, S. 63.

den von mir erhaltenen überein. Herr Kugler sagt am angeführten Orte: „Der gelblich-weisse Niederschlag, welcher entsteht, wenn basisch-essigsaures Bleioxyd mit Blausäure unter Zusatz von Ammoniak gefällt wird, ist eine Verbindung, welche durch die Formel: PbCy, PbO, HO ausgedrückt werden kann."

Nachdem derselbe die Art seiner Untersuchung beschrieben und die direkten Resultate angeführt hat, giebt er die Procentzahlen an, welche sich aus dieser ergeben. Sie sind folgende:

Pb	87,22
C	2,80
H	0,25
N	2,34
O	7,39
	100,00.

Hätte sich Herr Kugler die Mühe genommen, die seiner angenommenen Formel entsprechende procentische Zusammensetzung auszurechnen und mit seinen Resultaten zu vergleichen, so würde er einen nicht ganz unbedeutenden Unterschied haben bemerken müssen; denn seine Resultate entsprechen weit eher der Formel: 5PbCy, 17PbO + 7HO wie aus der beigefügten Vergleichung hervorgehen mag:

	Herr Kugler fand:	Der Formel 5PbCy, 17PbO, 7HO entspricht:
Pb	87,22	87,408
C	2,80	2,296
H	0,25	0,268
N	2,34	2,680
O	7,39	7,349
	100,00	100,000.

Seiner Formel PbCy, PbO, HO dagegen entspricht folgende procentische Zusammensetzung:

Pb	82,842
C	4,788
H	0,399
N	5,586
O	6,385
	100,000.

Da es nicht meine Absicht ist, ein weiteres Urtheil über die Arbeit des Herrn Kugler zu fällen, so gehe ich kurzer Hand zu meiner Untersuchung über.

Ich verwendete dazu drei etwas verschieden dargestellte Präparate, deren Darstellungsweise und Untersuchung ich der Deutlichkeit wegen gesondert behandeln will.

Erste Darstellung.

Zu reinem, völlig klaren Bleiessig wurde von jeder Verunreinigung freie Blausäure in ziemlicher Menge hinzu gesetzt, ohne dass dadurch ein Niederschlag entstand; erst bei Zusatz von kohlensäurefreiem Ammoniak bildete sich ein schneeweisser pulveriger Niederschlag, der sich leicht zu Boden setzte. Die vom Niederschlag abgegossene Flüssigkeit roch noch stark nach Blausäure und durch Zusatz von Ammoniak entstand darin noch ein weiterer Niederschlag, der jedoch nicht zur Untersuchung verwendet wurde. Der Kolben, worin die Fällung vorgenommen worden, wurde mit ausgekochtem, vorher in einem verschlossenen Gefässe erkalteten reinem Wasser angefüllt und verkorkt, bis sich der Niederschlag vollkommen abgesetzt hatte. Die klare Flüssigkeit wurde abgegossen, das Wasser erneut, und dieses so lange fortgesetzt, bis eine Probe nicht mehr auf Blei reagirte.

Es sei hier bemerkt, dass der anfangs schneeweisse Niederschlag beim Auswaschen seine Farbe in Gelbweiss umänderte und sich dann noch rascher absetzte.

Den so ausgewaschenen Niederschlag brachte ich auf ein Filter und liess unter beständiger Bedeckung des Trichters die Flüssigkeit so viel thunlich ablaufen. Der grösste Theil der feuchten Masse wurde sodann mit einem Porzellanspatel auf Uhrgläser vertheilt und sogleich bedeckt. So brachte ich dieselbe unter eine Glocke über Schwefelsäure und gebrannten Kalk. Nach einiger Zeit war die Masse so abgetrocknet, dass sie sich bröckeln liess. Sie roch beständig stark nach Blausäure. Als sie staubig trocken war und nach mehrmals wiederholtem Wägen an Gewicht nicht mehr abnahm, wurde zur Analyse geschritten. Hierbei wurde der Kohlenstoff und das Blei direkt bestimmt, Stickstoff und Sauerstoff aber durch Berechnung gefunden. Der Kohlenstoff wurde nach Verbrennung mit Kupferoxyd als Kohlensäure gewogen. Das Blei wurde durch Verglimmen des Niederschlags in Oxyd verwandelt und dieses in Essigsäure gelöst.

Bei 4 Verbrennungen erhielt ich für Kohlenstoff folgende Zahlen:

1. Versuch. 0,946 Substanz gaben CO_2 0,116
C 0,0363

2. Versuch. 1,32 Substanz gaben CO_2 0,160
C 0,0436

3. Versuch. 1,003 Substanz gaben CO_2 0,125
C 0,0341

4. Versuch. 0,985 Substanz gaben CO_2 0,120
C 0,0327.

3 Bleibestimmungen gaben folgende Resultate:

1. Versuch. 1,346 Substanz gaben Pb 1,186.

2. Versuch. 1,133 „ „ Pb 0,998.

3. Versuch. 1,047 „ „ Pb 0,9224.

Diesen Resultaten entspricht am nächsten die Formel 2PbO, PbCy und habe ich dieselbe für den Niederschlag angenommen.

Procentische Zusammensetzung.

	I.	II	III.	IV.	Mittel.	Berechnet.
C	3,343	3,305	3,391	3,323	3,340	3,392
Pb	88,112	88,102	88,099	—	88,104	88,113

Zweite Darstellung.

Das zweite Präparat wurde unter denselben Vorsichtsmassregeln wie das erste dargestellt, mit dem Unterschiede, dass, die Blausäure ausgenommen, weingeistige Flüssigkeiten angewendet wurden. Das Auswaschen geschah jedoch mit ausgekochtem Wasser.

Drei mit Kupferoxyd ausgeführte Verbrennungen gaben folgende Zahlen:

1. Versuch. 0,832 Substanz gaben CO_2 0,103
C 0,0281

2. Versuch. 1,452 Substanz gaben CO_2 0,178
C 0,0485

3. Versuch. 0,921 Substanz gaben CO_2 0,112
C 0,0305.

Die Resultate zweier Bleibestimmungen sind folgende:

1. Versuch. 2,021 Substanz gaben Pb 1,7805.

2. Versuch. 1,352 Substanz gaben Pb 1,1908.

Procentische Zusammensetzung.

	I.	II.	III.	Mittel.	Berechnet.
C	3,377	3,343	3,311	3 343	3,392
Pb	88,100	88,077	—	88,088	88,113.

Dritte Darstellung.

Hierzu verwendete ich statt des Ammoniaks, reines in Weingeist gelöstes Kali und verfuhr im Uebrigen wie bei I.

Zur Kohlenstoffbestimmung wurde statt des Kupferoxyds chromsaures Bleioxyd benutzt.

Zwei Verbrennungen gaben folgende Zahlen für den Kohlenstoff:

1. Versuch. 0,825 Substanz gaben CO_2 0,102
C 0,0278.

2. Versuch. 0,993 Substanz gaben CO_2 0,122
C 0,03327.

Bleibestimmung.

1. Versuch. 2,005 Substanz gaben Pb 1,7655.

2. Versuch. 1,24 Substanz gaben Pb 1,0925.

Procentische Zusammensetzung.

	I.	II.	Mittel.
C	3,373	3,350	3,361
Pb	88,054	88,104	88,079.

Aus den angeführten Resultaten ist ersichtlich, dass die Präparate der drei Darstellungsweisen gleich zusammengesetzt sind. Im Folgenden will ich für jede Darstellung das Mittel der gefundenen Zahlen mit den berechneten vergleichend zusammen-

	Mittel von Darstellung. I.	II.	III.	Berechnet.
Pb	88,104	88,088	88,079	88,113
C	3,340	3,343	3,361	3,392
N	3,896	3,900	3,921	3,962
O	4,564	4,560	—	4,528
	99,904	99,891		99,998.

Nicht gleich von Anfang gelang es mir ein reines Präparat darzustellen. Das Haupthinderniss war die Kohlensäure der Luft, welche vom Niederschlag mit Begierde angezogen wird. So gaben die Niederschläge, welche ich zuerst analysirte, so

verschiedene Resultate, dass ich nicht lange über die Unreinheit derselben in Zweifel sein konnte. Erst bei Befolgung der oben angegebenen Vorsichtsmassregeln erhielt ich ein zur Analyse taugliches Präparat. Das Trocknen erforderte gewöhnlich 6—8 Tage, bis sich bei 4—5 maligem Wägen keine Gewichtsabnahme mehr zeigte. Früher nahm ich immer zwei übereinstimmende Wägungen als hinreichend an, aber ich erhielt dann immer differirende Zahlen, was, wie sich bald ergab, von noch zurückgehaltenem Wasser herrührte. Diese Resultate, so wie der Blausäuregeruch während des Trocknens, der bei der vollständig trocknen Substanz kaum mehr bemerkbar ist, führten mich zu der Ansicht, dass der Niederschlag, welcher beim Vermischen der angewandten Flüssigkeiten entstand, eine Verbindung mit höherem Cyangehalt sein müsse, die aber nach und nach durch Zersetzung des Wassers Blausäure abgiebt, während sich Bleioxyd bildete, bis die von mir analysirte Verbindung übrig bleibt, welche dann kein Cyan mehr verliert.

Die weiteren Eigenschaften des Niederschlags konnte ich noch wenig studiren. Er ist löslich in Natronlauge unter anfänglicher Abscheidung gelben Bleioxyds, in Salpetersäure löst er sich unter Entwickelung von Blausäure leicht auf.

Zum Schluss will ich noch einige Reaktionen erwähnen, welche Blausäure und Cyanalkalimetalle auf Bleisalze ausüben, mit Bezugnahme auf die in L. Gmelin's Handbuch der Chemie Bd. IV, S. 341 und 342 citirten Beobachtungen.

Anfangs der Beschreibung des Cyanbleis steht dort die Formel PbCy, darauf sind folgende Versuche angegeben. Blausaurer Kalk giebt mit Bleizucker einen weissen, weder in Wasser, noch in blausaurem Kalk, aber in Salpetersäure unter Entwickelung von Blausäure löslichen Niederschlag. Scheele."

Durch Cyanammonium erhielt ich in Bleizuckerlösung einen gelblichen krystallinischen Niederschlag in sehr geringer Menge, der sich sehr schnell zu Boden setzt und sich an die Wände des Gefässes ähnlich wie 2MgO, NH_4O, PO_5 ziemlich fest anhängt. Die Analyse dieses Niederschlags muss ich mir vorbehalten.

Weiter heisst es am angeführten Orte: „Auch Blausäure giebt mit Bleizucker einen weissen dicken Niederschlag etc.

F. und E. Rodgers" und ferner: „Auch das salpetersaure Bleioxyd wird durch Blausäure gefällt etc. Wittstein."

Hierzu muss ich bemerken, dass ich zu wiederholten Malen auf die angegebene Weise Niederschläge zu erzeugen versuchte, aber reine Blausäure brachte weder in Bleizucker (nicht einmal in Bleiessig) noch auch in salpetersaurem Bleioxyd eine Trübung hervor.

Bei Zusatz von etwas Ammoniak erhielt ich aber in salpetersaurer Bleioxydlösung einen dem Chlorblei sehr ähnlichen Niederschlag, der auch mit diesem die Eigenschaft theilt, in vielem, besonders heissem Wasser löslich zu sein. Dieser Niederschlag möchte wohl am ersten der Formel PbCy entsprechen. Mangel an Zeit erlaubte nicht, die Analyse desselben auszuführen, und ich behalte mir vor, darüber, so wie über die andern Cyanbleiniederschläge ausführlicher zu berichten.

XLI.

Ueber das Atomgewicht des Mannits.

Von

Dr. *W. Knop.*

Vor einigen Jahren haben Schnedermann und ich einige Versuche über Mannitschwefelsäure veröffentlicht. Etwas früher hatte Favre in den französischen Zeitschriften eine Untersuchung desselben Gegenstandes bekannt gemacht, die uns erst bekannt wurde, als auch die unsrige bereits den Annalen der Chemie und Pharmacie zum Druck übergeben war.

Zu jener Zeit war nach den Analysen von Liebig und Pelouze bekannt, dass sich der Mannit durch seinen Wasserstoffgehalt von der Reihe der eigentlichen Zuckerarten entfernt, indem derselbe jedenfalls etwas höher ist, um mit dem Sauerstoffe des Mannits gerade dasselbe Verhältniss auszumachen, in welchem diese beiden Elemente Wasser bilden. Das einfachste relative Atomverhältniss haben Liebig und Pelouze durch $C_6H_7O_6$ ausgedrückt.

Die ersten Versuche, das Atomgewicht des Mannits zu be-

stimmen, einerseits die von Favre, andererseits die von uns, traten sogleich mit einander in Widerspruch. Favre gab dem Mannit die Formel $C_6H_7O_6$, während nach unseren Versuchen die Formel $C_8H_9H_8$ den Thatsachen besser entsprach. Von diesen Formeln hat die erstere vorzugsweise Eingang gefunden. Andere Chemiker haben indessen die Formel des Mannits zu $C_{12}H_{14}O_{12}$ genommen. Diese Formel lässt sich aus der von Favre durch Verdopplung ableiten, und würde auch aus der von uns gefundenen Zusammensetzung der mannitschwefelsauren Salze erhalten werden, wenn man dafür die Zusammensetzung $3RO, 6SO_2 + C_{12}H_{11}O_9$ zulassen will.

Favre hat (dies. Journ. XXXII, 363.) angegeben, dass man nach dem Zusammenbringen von heisser ammoniakalischer Bleizuckerlösung mit einer concentrirten Mannitlösung durch Abkühlen oder durch Fällen mit Weingeist eine krystallisirbare Verbindung von Bleioxyd mit Mannit erhalte. Ferner hat Favre angegeben, sein mannitschwefelsaures Bleioxyd durch Auflösen von Mannit in Schwefelsäure, Neutralisiren mit Kreide, Zersetzen des Filtrates mit essigsaurem Baryt und Fällen des so erhaltenen Kalksalzes mit basisch essigsaurem Blei erhalten zu haben. Die Zusammensetzungen der genannten Verbindungen sollen sein:

1) Mannitbleioxyd $2PbO, C_6H_5O_4$
2) „ $3PbO, C_6H_5O_4$
3) Mannitschwefels. Bleioxyd $4PbO + 2SO_3, C_6H_5O_4$.

Ich habe diese Versuche von Favre schon vor längerer Zeit wiederholt, und mir sehr viel Mühe gegeben, irgend eine Verbindung mit Mannit hervorzubringen, aus welcher man das Atomgewicht desselben mit Sicherheit berechnen könnte. Das Resultat aller dieser Versuche lässt sich damit aussprechen: dass es, ausser der Verbindung mit Salpetersäure, keine Verbindung des Mannits giebt, von der man eine scharfe Entscheidung über diesen Punkt erwarten darf. Alle Säuren, so weit sich ein Resultat davon erwarten liess, und die in chemischen Laboratorien zugänglich sind, habe ich durch von Zeit zu Zeit wiederholte Versuche in dieser Hinsicht geprüft, und nur eine einzige Verbindung, nämlich die mit Ameisensäure, erhalten, welche wenigstens den Charakter einer wirklichen Verbindung trägt. Ebenso ungünstig fielen die Versuche mit Basen aus, entweder wirken sie gar nicht auf den Mannit ein, oder man erhält bei höhern

Temperaturgraden Zersetzungsprodukte so tiefer Art, dass man daraus keinen Schluss mehr auf die Zusammensetzung des Mannits selbst ziehen kann.

Was die Versuche von Favre anbetrifft, so bin ich nicht im Stande zu erklären, wie die Analysen der oben angeführten drei verschiedenen Verbindungen so gut mit der Formel übereinstimmen konnten. Es ist möglich, dass es mir nicht gelang, dieselben Verbindungen zu erhalten, doch muss ich bemerken, dass ich sie mehrmals wiederholte, und jedesmal Produkte erhielt, die man sehr leicht als blosse Gemenge der Componenten erkennen konnte.

Andererseits habe ich auch die Verbindung der Mannitschwefelsäure von Neuem geprüft. Da der von Schnedermann und mir früher eingeschlagene Weg des Sättigens und Eintrocknens der Salze kein entscheidendes Resultat erwarten liess, weil die Salze nicht krystallisiren, und man kein sicheres Kennzeichen der Reinheit und der Vermeidung von Gemengen dabei hat, so sättigte ich dieses Mal die Mannitschwefelsäure mit kohlensaurem Baryt, und trocknete nur einen Theil davon ein. I. Substanz von zwei Bereitungen hinterliess bei 65° lange Zeit getrocknetes Salz einmal 46,0, das anderemal 45,05 p. C. schwefelsauren Baryt. II. Ein anderer Theil derselben Flüssigkeit wurde mit absolutem Weingeiste gefällt. Das erhaltene Salz hinterliess nach der Verbrennung und wiederholter Befeuchtung mit concentrirter Schwefelsäure 49,7 p. C. schwefelsauren Baryt. III. Die abfiltrirte weingeistige Flüssigkeit hinterliess einen Rückstand, der beim Verbrennen 25,8 p. C. schwefelsauren Baryt hinterliess. Das Salz II. habe ich analysirt: 0,6225 Salz bei etwa 50° über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,332 Kohlensäure und 0,140 Wasser. Ferner gaben 0,78 desselben Salzes 0,3876 schwefelsauren Baryt. Diese Zahlen entsprechen 49,7 BaO, SO_3 = 66,7 $BaO, 2SO_3$ 14,56 und 2,4, und lassen keine Berechnung einer Formel zu. Ebenso zeigen auch die Resultate von I. und III., dass die Verbindung von Mannitschwefelsäure bei obiger Behandlung entweder ursprünglich in einem Gemenge bestand, oder dass sie während der Behandlung darein zerfiel. Es ist daher ebensowohl möglich, dass die von uns früher beschriebenen Salze derartige Gemenge waren.

Es geht aus diesen Thatsachen hervor, dass die bis jetzt gegebenen Grundlagen zur Atomgewichtsbestimmung aus beiderlei früheren Arbeiten unzureichend sind. Aus diesem Grunde ging ich zu anderweitigen Versuchen über, von deren Resultaten indessen nur der ameisensaure Mannit erwähnt zu werden verdient. Diese Verbindung ist aber auch von so ungünstigen Eigenschaften, dass ich sie nicht zu dem Zwecke, die Salze und das Atomgewicht damit zu erledigen, beschreiben kann. Die Analysen derselben stimmen indessen für die ursprüngliche Formel von Liebig und Pelouze $C_6H_7O_6$.

Ameisensaurer Mannit. Schmilzt man krystallisirte Oxalsäure und Mannit in einem Luftbade bei 110° zusammen, und lässt man diese Temperatur nach und nach auf 100—96° sinken, so erhält man nach 6—8 Stunden einen in der Wärme flüssigen, vollkommen klaren und fast völlig farblosen oder etwas gelblichen Syrup, der nach dem Erkalten ziemlich fest wird und klar bleibt. Dabei entwickelt sich fortwährend Ameisensäure und Kohlensäure, und wie es scheint zerfällt die Oxalsäure hierbei etwas leichter in diese Produkte als für sich allein. Die Masse ist in einem Alkohol von 90 p. C. und darüber, der Mannit nicht mehr wesentlich löst, ziemlich leicht löslich und zerfällt in dieser Lösung bald in Mannit und Ameisensäure. Je nachdem die Oxalsäure in grösserem Ueberschusse angewandt wurde, oder die Temperatur wirkte, bleibt bei der Lösung in Alkohol Oxalsäure zurück. Hat man die Verbindung zuletzt mehrere Stunden lang bei übrigens überschüssiger Oxalsäure noch auf 96° heiss erhalten, so ist der Geruch nach Ameisensäure beim Erkalten schwach. Stellt man sie über Schwefelsäure, so verliert sie nach mehreren Tagen ihre Durchsichtigkeit, und der Geruch nach Ameisensäure tritt wieder deutlich hervor. Hieraus scheint hervorzugehen, dass dieser Körper in der That eine Verbindung von Ameisensäure mit Mannit ist, die übrigens leicht zersetzbar ist.

Bei jedem Versuche, wo diese Verbindung mit Basen zusammengebracht wurde, zerfiel sie in Mannit und ameisensaures Salz. Die Versuche dieser Art wurden verschiedentlich modificirt.

I. Die filtrirte Lösung in absolutem Alkohol mit weingeistiger Kalilösung versetzt, setzte eine Masse ab, welche nach

dem Verbrennen 3 p. C. kohlensaures Kali hinterliess, und deshalb nicht weiter untersucht wurde.

II. Die Lösung in absolutem Weingeist in Wasser gegossen, mit Barytwasser übersättigt, längere Zeit über Schwefelsäure unter einer Glocke, worunter zugleich anhaltend Kohlensäure entwickelt wurde, stehen gelassen, vom kohlensauren und oxalsauren Baryt abfiltrirt, wurde, in concentrirtem Zustande und vollkommen neutral, mit Weingeist gefällt, milchig und setzte eine klebende Masse ab. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit hatten sich nach 12 Stunden Krystalle abgesetzt. Diese Krystalle bestanden in freiem Mannit mit ameisensaurem Baryt, das Gemenge enthielt 27,55 p. C. Kohlenstoff, 5,03 Wasserstoff und 26,59 Baryt.

III. Ganz ähnliche Resultate wurden beim Sättigen mit Kalk und Zinkoxyd erhalten, wenn die Lösung nachher mit Weingeist gefällt wurde. Da hieraus zur Genüge hervorging, dass die Verbindung von Mannit mit Ameisensäure nicht der Schwefelsäure analog Basen sättigt, so wurde die Verbindung so behandelt, dass man die Mengen von Mannit und Ameisensäure, welche beim Zerfallen der Verbindung frei werden, bestimmte.

I. Mannit wurde mit einem grossen Ueberschusse krystallisirter Oxalsäure 5 Stunden lang bei 110° und dann noch 4 Stunden lang bei 95° erhalten, um die freie Ameisensäure so viel als möglich zu entfernen. Oxalsäure war noch unzersetzt darin übrig; die Lösung der Masse fällte noch Kalksalze. Die geschmolzene Masse wurde in einer flachen Schale ausgebreitet und zur Entfernung von noch etwa vorhandener Ameisensäure einigemale mit Aether abgespült, dann in Wasser gelöst, mit Kalk und endlich mit Kalkwasser genau gesättigt. Nach einiger Zeit reagirte die vorher vollkommen neutrale Lösung wieder sehr schwach sauer, so dass es scheint, als ob ein geringer Rest der Ameisensäure erst später frei wurde. Endlich wurde etwas mit Kalkwasser übersättigt, der Kalküberschuss durch Kohlensäure entfernt, die Flüssigkeit erwärmt, abfiltrirt und eingedampft. 0,5775 des bei 110° getrockneten Rückstandes gaben 0,2425 schwefelsauren Kalk = 0,0998 oder 17,2 p. C. Kalk. 0,7385 derselben bei 110° getrockneten Substanz gaben 0,813 Kohlensäure und 0,361 Wasser = 0,2217 Kohle und 0,0401 Wasserstoff, mit Einschluss der Kohlensäure, welche im kohlen-

sauren Kalk zurückblieben, erhält man hieraus und verglichen mit $C_6H_7O_6 + C_2HO_3, CaO$:

C	31,84	8	=	49	30,8
H	5,12	8	=	8	5,1
O	45,74	9	=	72	46,2
CaO	17,20	1	=	28	17,9
	100,00			156	100,0.

Das Salz war auf einem langen Platinstreifen frei im Sauerstoffgase liegend verbrannt, wobei die Verbrennungsprodukte durch eine fusslange Vorlage von grob gekörntem Kupferoxyd strömten. Der Rückstand vom Kalk hatte etwas Kohlensäure verloren, bläute Lackmus und die Analyse muss einen Ueberschuss von Kohlensäure enthalten.

II. Mannit, wie vorhin behandelt, die geschmolzene Masse warm in einer flachen Schale ausgebreitet, nach dem Erkalten mit Aether abgewaschen und dann mit frisch gefälltem kohlensaurem Zinkoxyd längere Zeit digerirt, abfiltrirt und eingetrocknet, verlor durch Trocknen bei 110° während 12 Wägungen, und schien theilweise zersetzt zu sein. Die eben so behandelte Substanz wurde daher bei gelinder Wärme 4 Tage lang über Schwefelsäure getrocknet und dann auf einem sehr langen Platinstreifen liegend, frei im Sauerstoffe verbrannt. Im vorderen Theile des Verbrennungsrohres lag eine lange Colonne gekörntes Kupferoxyd ohne Base. 0,3133 Substanz im Tiegel verbrannt gaben 0,0685 Zinkoxyd = 21,8 p. C. 0,645 Substanz gaben 0,676 Kohlensäure und 0,2975 Wasser. Das Zinkoxyd wurde zu Ende der Verbrennung im Rohre heftig geglüht, es blieben 0,144 desselben auf dem Platinbleche zurück, wobei sich beim Auflösen in Säure keine Kohlensäure entwickelte. Diese Zahlen entsprechen 21,8 und 22,32 Zinkoxyd, 28,58 Kohlenstoff und 5,12 Wasserstoff. Vergleicht man diese Resultate mit dem Ausdrucke $C_6H_7O_6 + C_2HO_3, ZnO + HO$, so erhält man:

C	28,58	8	=	48	27,22
H	5,12	9	=	9	50,8
O	—	10	=	80	—
ZnO	22,32	1	=	40	22,60.

Was diese Analysen betrifft, so kann der Wasserstoff besonders als massgebend angesehen werden, da man bei der Methode, nach welcher ich die Verbrennung bewerkstelligte, denselben sehr genau erhält. Ueberhaupt sind diese beiden Analysen so sorgfältig ausgeführt, dass sie gewiss als ein Ausdruck

der betreffenden Substanzen angesehen werden können, und ich glaube, dass, wenn ein Gemenge von Mannit und ameisensaurem Salze, gelöst von überschüssiger Base, abfiltrirt u. s. w. behandelt wird, wie es oben beschrieben ist, wohl nicht leicht genauer mit der Formel stimmende Resultate gewonnen werden können, wenn die Formel des Mannits auch wirklich $C_6H_7O_6$ ist.

III. Endlich wurde die durch Schmelzen von Mannit mit Oxalsäure erhaltene Masse einer dritten Bereitung, die eben so wie bei I. und II. behandelt war, mit Barytwasser gesättigt. Hierbei zeigte es sich besonders deutlich, dass die mit Barytwasser vollkommen genau gesättigte Lösung mehrmals wieder sehr schwach sauer wurde, was auf ein allmähliches Zerfallen der Verbindung deutet. Ich erhielt von 0,2825 eingetrocknetem Gemisch, das 3 Wochen lang in gelinder Wärme über Schwefelsäure gestanden hatte, 0,158 schwefelsauren Baryt = 36,81 p. C. Baryt. War dieses Gemisch $C_6H_7O_6 + BaO, C_2HO_3$, so berechnen sich hiernach 37,0 p. C.

Diese Versuche habe ich bereits vor 3 Jahren angestellt, und aus dem Grunde nicht veröffentlicht, weil ich hoffte, noch irgend eine constantere Verbindung zu erhalten. Gegenwärtig ist nun eine solche Verbindung bekannt geworden; die Verbindung der Salpetersäure mit Mannit von Flores Domente und Ménard scheint, so weit ich sie geprüft habe, vollkommen geeignet zu sein, zu entscheiden, in welchem Verhältnisse die Zahl der Kohlenstoffatome in die Zusammensetzung mit anderen Körpern eingeht. Diese Verbindungen sind in neuester Zeit von verschiedenen Seiten berührt, und da zu erwarten stand, dass früher, als ich im Stande sein werde, Analysen damit anzustellen, eine ausführliche Arbeit darüber geliefert werden könnte, so hielt ich es für angemessen, obige Resultate bekannt zu machen. Von dem explosiven Mannit sind mir nicht die Resultate von Analysen zu Gesicht gekommen. Stenhouse hat in seiner letzten Untersuchung über Flechten des explosiven Mannits erwähnt und die Formel $C_{12}H_6O_7 + 5NO_5$ dafür angenommen. Reinsch hat kürzlich angegeben, dass der explosive Mannit durch Kali zersetzt eine Pflanzenbase liefere; alles Uebrige, was man davon bis jetzt weiss, bezieht sich mehr auf Darstellung desselben. Ich habe einige Versuche über die Zersetzungsprodukte dieser Substanz angestellt.

Explosiver Mannit. Unter allen Methoden, diese Substanz darzustellen, ist die bequemste diejenige, welche Stenhouse beschrieben hat. Löst man reinen Mannit in rauchender, stark abgekühlter Salpetersäure, 1 Loth Mannit in 2 Unzen Säure, und fügt man nach wenigen Minuten nun ebenfalls stark abgekühlte englische Schwefelsäure dazu, während die Masse in möglichst kaltem Wasser steht, bis sich keine weissen Flocken oder Körner mehr ausscheiden, so erhält man, wie es scheint, fast die ganze Menge des Mannits in explosiven umgewandelt wieder. Man giesst, sobald die Ausscheidung erfolgte, das kalte Gemisch in eine grosse Menge Wasser. Die Schwefelsäure darf nicht länger, als die Ausscheidung erfolgt, zugefügt werden, weil sich sonst das Produkt wieder löst. Löst man das rohe Produkt in siedendem Weingeist und giesst man diese Lösung in eine grosse Menge sehr kaltes Wasser, so wird dieses milchig, nach Verlauf von 12 Stunden zieht sich der Mannit zu Flocken zusammen, die sich leicht abfiltriren und auswaschen lassen.

Das so erhaltene Produkt löst sich leicht in siedendem Weingeist und krystallisirt beim Erkalten zum grössten Theile wieder aus. Schwefelwasserstoff wirkt auf diese Lösung nicht ein, und die Lösung des rohen, noch Salpetersäure einschliessenden Produktes scheidet hierbei Schwefel ab, bis die Salpetersäure zerstört ist. Schweflige Säure wirkt scheinbar nicht ein.

Metalle, Zink, Kupfer und Eisen zersetzen den explosiven Mannit in weingeistiger Lösung, Zink langsam, Eisen sehr leicht. Alle diese Metalle bewirken diese Zersetzung rascher, wenn Salzsäure oder Salmiak hinzugesetzt wird.

Eine Unze explosiver Mannit in 8—10 Unzen Weingeist gelöst und in einem Kolben, der locker mit feinen Eisendrehspänen angefüllt war, während 8 Tage digerirt und oft bis zum Sieden erhitzt, war nach dieser Zeit vollkommen zersetzt. Der Boden des Gefässes war mit einer dicken Schicht von Eisenoxyd bedeckt. Die fast vollkommen farblose, etwas kohlensaure Flüssigkeit, die während dieser Behandlung stets erneuert war, liess, abfiltrirt von 8 Unzen, ein halb Gramm eines Ammoniaksalzes zurück. Die grosse Menge Eisenoxyd, zur Hälfte mit Schwefelammonium ausgekocht, lieferte eine stark braun gefärbte Flüssigkeit, und diese gab 1 Gramm eines krystallisirten Gemisches eines Ammoniaksalzes mit dem einer flüchtigen organischen Säure, worunter

auch noch etwas Mannit zu sein schien. Die andere Hälfte, mit kohlensaurem Kali ausgekocht, gab eine dunkelbraune Flüssigkeit, worin sich ebenfalls eine geringe Menge von Krystallen ausbildete, die aber aus der braunen Masse nicht so weit getrennt wurden, dass man sie bestimmen konnte. Das ganze Gewicht derselben betrug noch nicht 1 Gramm. Demnach muss der explosive Mannit durch Eisen grösstentheils in gasförmige Produkte verwandelt sein, die man beim Sieden seiner Alkohollösung deutlich vom Eisen aufsteigen sieht, auch wenn man den Kolben vom Feuer entfernt hat, und kein Alkoholdampf mehr in Gasblasen entweicht. Bei diesem Sieden riecht man, so lange noch viel explosiver Mannit vorhanden ist, deutlich den Aether einer flüchtigen Säure.

Sehr schnell geht diese Zersetzung vor sich, wenn man die Lösung von explosivem Mannit in Aether mit Eisendrehspänen anfüllt, und dann mit concentrirter Salzsäure versetzten absoluten Weingeist dazu giesst. Die Flüssigkeit erhitzt sich, wird grün, dann grünschwarz (Stickoxydgas und Eisenchlorür) und kommt zu einer stürmischen Gasentwickelung. Das aufgefangene Gas, mit Kalkwasser geschüttelt, trübt dasselbe, und röthet sich beim Zutritt der Luft stark. Stickoxydgas ist sehr reichlich in diesem Gase enthalten.

Eben so wie auf die Lösung von explosivem Mannit in Weingeist wirken Metalle auch auf die Lösungen von explosivem Zucker und auf das Collodium, wenigstens wenn Salzsäure zugesetzt wird. Die Produkte, welche hier oder durch andere reducirende Mittel, als Eisenvitriol und Zinnchlorür, entstehen, scheinen von einigem Interesse zu sein, ich werde sie in der Folge noch weiter untersuchen.

Andere Zersetzungsprodukte entstehen, wenn der explosive Mannit mit Alkalien behandelt wird. Mit Kali erhält man braune Produkte, die nicht so einfacher Natur sind, dass man daraus einen Schluss auf die Zusammensetzung des Mannits ziehen könnte. Da Reinsch angegeben hat, er werde diese Produkte in Zukunft weiter verfolgen, so habe ich sie nicht untersucht. Erhitzt man den explosiven Mannit für sich, so schmilzt er erst, und erstarrt wieder krystallinisch. Durch sehr vorsichtiges Erhitzen geringer Mengen in einem lebhaften Gasstrome (Wasser-

stoffgas) kann man einen Theil Säure austreiben; das abströmende Gas wird stark sauer.

Die Thatsachen, welche ich in Vorstehendem beschrieben habe, mögen zeigen, dass 1) der explosive Mannit die einzige Verbindung des Mannits ist, welche von so constanter Beschaffenheit ist, dass sie zur Atomgewichtsbestimmung des Mannits dienen kann. Wenn daher die Formel $C_{12}H_9O_7 + 5NO_5$, welche Stenhouse in seiner letzten Abhandlung über Flechten für den explosiven Mannit angenommen hat, aus genauen Analysen abgeleitet ist, so ist es keinem Zweifel unterworfen, dass die For- $C_{12}H_{14}O_{12}$ für den Mannit gelten muss. 2) Der Mannit geht mit Ameisensäure bei 100—110° eine Verbindung ein, wenn man denselben bei dieser Temperatur mit Oxalsäure zusammenschmilzt. 3) Die von Favre beschriebenen Bleioxydverbindungen sind, nach den Thatsachen, die bei Wiederholung seiner Versuche vorkamen, beurtheilt, blosse Gemenge, aber keine Salze. Sie können keinenfalls zur Atomgewichtsbestimmung des Mannits dienen, weil Favre die Krystalle, welche sich auf Zusatz von concentrirter Mannitlösung zu einer heissen ammoniakalischen Bleizuckerlösung ausschieden, bloss zwischen Fliesspapier getrocknet analysirte, da die Krystalle sich nicht waschen liessen. Die Eigenschaft der vermeintlichen Mannitverbindung, bei 130° gelb zu werden, wie es von Favre angegeben wurde, stimmt recht gut mit denen eines basisch-essigsauren Bleisalzes überein. 4) Dass der Niederschlag, welchen Alkohol in einer mit Mannit versetzten ammoniakalischen Bleizuckerlösung erzeugt, nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser noch eine Mannitverbindung von einer bestimmten Formel $PbO_3C_6H_5O_4$ (Favre) sein soll, ist völlig unrichtig. Was die Verbindung der Mannitschwefelsäure anbetrifft, die Schnedermann und ich früher beschrieben haben, ist es möglich, dass wir es dabei mit Gemengen zu thun hatten, da die Salze nicht krystallisirten, sondern bloss eingetrocknet werden mussten. Doch scheint es mir angemessen, diese Verbindungen sowohl als die mit Ameisensäure erst nach einer Wiederholung der Analysen des explosiven Mannits zu beurtheilen.

XLII.

Ueber die fabrikmässige galvanische Vergoldung im Grossen und über einige dabei gemachte technisch-wissenschaftliche Beobachtungen.

Von

Maximilian Herzog von ***Leuchtenberg.***

(*Bullet. de St Petersbourg.*)

Ich versprach früher der Verehrlichen Kaiserlichen Akademie von Zeit zu Zeit über die Leistungen der hiesigen galvanoplastischen Anstalt Mittheilungen zu machen.

Es sind nun drei Jahre her, seitdem die galvanische Vergoldung nach einem grössern Massstabe, als es früher geschah, in Anwendung gebracht wurde. Im Jahre 1845 machte ich meine Methode bekannt, auf sicherem, bequemem und praktischem Wege die Quantität des verbrauchten Goldes und Silbers kennen zu lernen*). Diese Erfahrungen waren ausreichend, um die Vergoldung von beinahe 4000 Adlern, welche damals in Gang kam, mit Sicherheit übernehmen zu können. Diese Adler sollten als Verzierung für die Cuirassirhelme dienen, waren in galvanischem Kupfer ausgeführt, und bildeten zusammen einen ungefähren Flächenraum von 20,000 Quadrat-Werschok, eine Fläche, die damals bedeutend schien. Ausserdem ging die Vergoldung einer Menge bronzener Luxusartikel ihren Gang. — Doch gegen das Ende des Jahres 1846 stand der Anstalt eine viel grössere Arbeit bevor, nämlich die Vergoldung der für die Isaakskirche bestimmten Capitäler und Basen. Zu einer solchen Vergoldung reichte die blosse Kenntniss des niedergeschlagenen Goldes nicht mehr hin. Die Vergoldung musste gleichfarbig sein, der Goldgehalt gleichmässig vertheilt werden, dabei aber die Arbeit einfach und leicht bleiben. Zu diesem Ende machte ich eine Reihe Versuche, die in meinen Beiträgen zur galvanischen

---

*) Verfahren bei Vergoldung und Versilberung auf galvanischem Wege die Quantität des angewandten Goldes und Silbers kennen zu lernen. Dies Journ. Bd. 36, S. 363.

Vergoldung" bekannt gemacht wurden. Auch blieben vor Beginn dieser bedeutenden Arbeit noch einige mechanische, aber nicht minder wichtige Vorbereitungen zu treffen übrig. Wenn ich hier in einige nicht wissenschaftliche Beschreibungen eingehe, so geschieht es, um im Allgemeinen die Grösse der Leistungen des vergoldenden Laboratoriums zu zeigen.

Es waren 204 Paar oder 408 Stücke bronzene Capitäler so wie Basen, von einem Einzelgewichte zwischen 65 Pud und 7 Pud 10 Pf., und einem Gesammtgewichte von 7200 Pud oder 115,200 Kilogrm. zu vergolden. Die Höhe der grössten Capitäler und die Durchmesser der weitesten Basen waren 1 Arschin 14½ Wers. und 1 Arschin 9⅝ Wers. Dazu waren mehrere Kisten nöthig, wovon eine jede 5000 Liter Goldflüssigkeit enthalten sollte. Der bedeutende Werth. welcher sich auf diese Weise in jeder Kiste befinden musste, machte es nöthig, dieselben mit Umsicht zu construiren. Man nahm also eine mit dickem Kautschuck gefütterte Brettkiste, stellte dieselbe in eine etwas grössere mit Blei ausgeschlagene Kiste, goss auf den Boden der letzteren und in die Zwischenräume an den Seiten gelbes Wachs und umgab diese doppelte Kiste mit 1½zolligen Brettern, um sie vor Beschädigung zu schützen. Diese solchergestalt construirten Kisten wurden je zu zwei um einen grossen beweglichen Krahn gestellt, mit welchem die Bronze-Stücke an kupfernen Ketten aufgehoben und nach Belieben durch zwei Mann in eine der Kisten oder auf den gegenüberstehenden Waschtisch gebracht wurden.

Als Batterien wurden die von mir bekannt gemachten Coaks-Eisen-Batterien angewandt. Neben jeder der grossen Kisten befanden sich acht Paar derselben, welche bloss jeden Montag geladen, und die Woche hindurch nur aufgefrischt wurden, d. h. man befeuchtete den Coaks mit Salpetersäure. Um den, bei dem beständigen Gebrauch so vieler solcher Batterien unvermeidlichen Geruch von salpetrichter Säure zu verhindern, wurden zu 4 Paar in bretterne Kistchen gestellt, welche mit doppeltem Deckel versehen waren. Auf dem innern durchlöcherten Deckel stand eine Schale mit Aetzkaliauflösung.

Die Goldauflösungen wurden nach meiner frühern Angabe zu 8 bis 10 Grm. per 1 Liter regulirt. Das nöthige Cyankalium wurde täglich pudweis in der Anstalt selbst bereitet. Eben so

geschah es, dass oft 20—30 Pf. Gold an einem Tage aufgelöst und in concentrirte Cyanauflösung verwandelt wurden: natürlich wenn der Bedarf eben stark war. Auf diese Weise kamen im Verlaufe von drei Jahren über 13 Pud oder 280 Kilogrm. in Verbrauch.

Der Vergoldungsprozess selbst war natürlicherweise der gewöhnliche, nur die Manipulationen und die Quantitäten waren grossartiger. Ein Bronzestück wurde an seine kupfernen Ketten befestigt und nach gehöriger Reinigung vermittelst des Krahns in die Kiste eingelassen, wo es so lange vergoldet wurde, bis die ganze Oberfläche matt war. Dann wurde es herausgehoben, in eine mit reinem Wasser angefüllte Kiste getaucht, auf den Waschtisch gebracht und dort mit Kratzbürsten abgekratzt. Dieselbe Operation wiederholte man mit jedem Stücke dreimal, so dass erst nach dem dritten Mattwerden die Vergoldung als vollendet angesehen wurde. Zweimal täglich wurden aus den Kisten Proben genommen, um genau den Verbrauch des Goldes zu erfahren und nöthigenfalls einzelne Stücke aufs Neue zu vergolden. Dies geschah jedoch nur Anfangs, wo man unsicherer war, und deshalb ängstlicher zu Werke ging. Sobald die Kisten nicht in Arbeit waren (z. B. Nachts), wurden sie sorgfältig mit auf Rahmen gespanntem Wachstuche bedeckt, um die darin befindliche Flüssigkeit vor Staub zu schützen. So wurden alle 408 Stücke vergoldet, und es gelang auf diese Weise, eine Oberfläche von ungefähr 1300 Quadrat-Meter oder 2,560 Quadrat-Arschin gleichmässig und gleichfarbig zu vergolden; gewiss ein glückliches Resultat! — Nicht unberührt darf ich zwei Punkte lassen, die als Belege für die Zweckmässigkeit der galvanischen Vergoldung dienen können; erstens ist von den Arbeitern, welche durchschnittlich immer bei dieser Vergoldung beschäftigt sind, keiner während der Arbeit erkrankt, nicht einmal während der im vorigen Jahre herrschenden Epidemie; und zweitens ist der reine Verlust an Gold bei einem so bedeutenden Verbrauche kaum auf 4 Pfund gestiegen. Bei der Vergoldung so grosser Flächen durch Feuer und bei der Handhabung so grosser und unbequemer Massen wären sicherlich viele Arbeiter erkrankt, oder gestorben und der Verlust an Golde wäre ausserdem unverhältnissmässig grösser gewesen.

An Beobachtungen und Bemerkungen fehlte es im Laufe dieser Zeit nicht. So z. B. wiederholte sich eine Erscheinung, welche bei dem galvanischen Kupferniederschlag beobachtet wurde, auch bei der letzten grossen Vergoldung. Nämlich ohngefähr in der Hälfte der Arbeit riss bei einem nicht bedeutenden Gewichte die eine der kupfernen Ketten. Bei einem Versuche, der mit den übrigen Ketten angestellt wurde, ergab es sich, dass sie diese Belastung alle nicht mehr aushalten konnten.

Das Kupfer war spröde, krystallinisch und ganz verändert in seiner Struktur. Diese Erscheinung lässt sich dadurch erklären, dass die Ketten dem beständigen Durchgange des galvanischen Stromes ausgesetzt waren. Bei dem Bilden des galvanischen Kupfers fiel es oft auf, dass das erhaltene Metall so spröde war, und erst die Erfahrung lehrte, dass die Anoden nach längerm Gebrauche ebenfalls spröde geworden waren und ihre Eigenschaft dem gebildeten Kupfer mittheilten. Auch hier war die beständige Einwirkung des galvanischen Stromes die Ursache. Es entsteht dadurch nämlich, wie einige Gelehrte bemerkt haben, eine Art fortwährenden Zitterns, welches ja auch z. B. das Eisen bei seiner Anwendung zu Wagenachsen, Kettenbrücken u. s. w. nach einiger Zeit so verändert, dass dasselbe zuletzt unter einem weit kleinern Gewichte zusammenbricht, als es früher hat tragen können. So geht es auch mit dem Kupfer; die fortwährenden galvanischen Schläge bringen auch dieses Metall in einen Zustand, welcher weit hinter seinen ursprünglichen Leistungen zurückbleibt. Die zweiten kupfernen Ketten hielten bis zum Ende der grossen Vergoldung aus, waren aber bei angestellten Nachforschungen alle spröder geworden.

Auch in den Auflösungen zeigten sich nicht minder interessante Erscheinungen. Einige Zeit, nachdem die Goldauflösungen in beständigem Gebrauche gewesen und nachdem sie öfters schon, theils durch blosses Zuschütten sehr concentrirter Auflösung, theils durch Zuschütten von Cyangoldkrystallen verbessert worden waren, erschöpften sie sich so, dass sie zu einer schönfarbigen Vergoldung nicht mehr tauglich waren. Sie wurden deshalb nur noch zur ersten Operation gebraucht, vergoldeten zwar gleichmässig, aber die Farbe der Vergoldung war röthlich und fleckig. Die darauf folgenden zwei Ver-

goldungen mit frischen Auflösungen gaben die nöthige Farbe wieder. — Es ist zu bemerken, dass hier in grossem Massstabe, wo man 5000 Liter behandelte, die Resultate genau dieselben waren, welche ich früher im Kleinen und als Versuch erhielt, und bekannt machte.

Doch bald zeigte sich durch die Probe, dass der Goldgehalt nicht mehr der erforderliche war, und die Vergoldung gelang wirklich nicht mehr. Es musste daher an das Ausziehen des Goldes gedacht werden. Die ganze Masse abzudampfen und einzuschmelzen wurde für nicht zweckmässig erachtet, wenigstens nicht für alle Auflösungen. Ich liess daher versuchen, die Nacht durch, alle Batterien mit einander zu verbinden, alle Platinplatten als Anoden und Kathoden in die Auflösung einzulassen, und so fortzuwirken, bis alles Gold sich niedergeschlagen hatte, oder auf den Boden der Kiste gefallen war. Der Versuch gelang vollkommen, und die letzte Probe mit einem ganzen Liter gab kaum eine Spur Goldes.

Die Cyanauflösungen wegzuwerfen, nachdem man auf galvanischem Wege so viel als nur immer möglich das Gold ausgeschieden hatte, würde sowohl wegen der Qualität als der Quantität der darin enthaltenen Salze schade gewesen sein. Freilich ist es wahr, dass sowohl das Cyankalium als das Aetzkali dieser Auflösungen, nachdem sie einige Monate in Anwendung gewesen sind, sich theilweise in kohlensaures Salz verwandeln; aber immer musste das Ganze noch eine hinreichend grosse Menge des erstern (Cyankaliums) enthalten, welche auf irgend eine Weise nutzbar gemacht werden konnte. Der erste technische Versuch zu diesem Zwecke wurde auf folgende Art gemacht. Zu 10 Liter Kupfervitriolauflösung, welche aus den Kisten der galvanischen Kupfer-Abtheilung der Anstalt genommen war, wurde so lange gold-erschöpfte Cyanauflösung gegossen, bis kein Niederschlag (bestehend aus: kohlensaurem Kupferoxyd, Cyankupfer und zum Theil aus Kupferoxydhydrat) mehr Statt fand. Dieser Niederschlag wurde, nachdem er durch *décantation grosso modo* gehörig mit Wasser ausgewaschen war, in einen kupfernen, 1000 Liter haltenden Kessel gelegt, mit Cyanauflösung übergossen und bis zur völligen Auflösung des Kupferniederschlags gekocht. Auf diese Weise erhielt man eine Flüssigkeit, mit welcher man bei der Behand-

lung durch den galvanischen Strom eiserne und gusseiserne Gegenstände mit Kupfer überziehen konnte. Ausserdem gab diese Kupfercyanauflösung, nachdem Zinkvitriol zugegossen war, bis sich ein ziemlich bedeutender weisser Niederschlag gebildet hatte und nachdem das Ganze im Verlauf von 4 oder 5 Tagen von Zeit zu Zeit umgerührt und dann filtrirt worden war, eine Flüssigkeit, welche bei der Behandlung durch den galvanischen Strom Eisen und Gusseisen sehr schön bronzirte (mit Bronze überzog).

Wie sorgfältig auch die Zubereitung des Cyankaliums in der Anstalt betrieben wurde, so enthielt dasselbe doch immer etwas Eisen. Bei der Vergoldung im grossen Massstabe schieden sich immer aus der zu vergoldenden Bronze kleine Quantitäten Kupfer, Zinn und Zink aus und gingen in die Auflösung über. Das Vorhandensein derselben offenbarte sich mit der Zeit immer mehr und mehr an der Goldflüssigkeit, deren Güte übrigens in Bezug auf den Zweck ihrer Anwendung durchaus nicht schlechter wurde. Zu einer bekannten Periode der Vergoldung (nachdem etwa die Hälfte des Goldes ausgeschieden ist) beginnt ein rother Niederschlag sich auf den Platin-Anoden zu bilden.

Dieser Niederschlag wurde lange Zeit und immer mit grosser Wahrscheinlichkeit für eine besondere Goldverbindung gehalten, welche aus Goldoxyd mit Cyanverbindung u. a. m. bestände, und deshalb wurde dieser Niederschlag sorgsam gesammelt, damit aus ihm das Gold durch spätere gemeinschaftliche Bearbeitung der goldhaltigen Rückstände ausgeschieden werde.

Nicht gering war meine Verwunderung, als ich die Bildung eines (dem Aeusseren nach) ganz gleichen Niederschlages auf der Anode in einer Flüssigkeit bemerkte, wo das Vorhandensein des Goldes gleich Null war, oder wo sich kaum merkliche Spuren dieses Metalles gezeigt hatten, namentlich in Kupfercyanauflösung, einem gelegentlich zum Gebrauche nützlichen Produkte der vom Golde erschöpften Auflösungen.

Diese letzte Erscheinung erregte in mir den Wunsch, mit der Zusammensetzung dieser rothen anodischen Niederschläge genauer bekannt zu werden.

Beide Niederschläge enthalten in ihrer Zusammensetzung Kalium, Kupfer, Eisen und Cyan. Sie lösen sich im Wasser nur zum Theil auf und zwar beim Kochen; Salzsäure, welche sie in diesem Falle auch auflöst, giebt in dem Rückstande ein wenig schwarzes Pulver. Wenn man zu dieser letzten Auflösung Salpetersäure zugiesst, bildet sich ein gelbbrauner Niederschlag, welcher sich durch Säuren nicht weiter auflösen lässt.

Königswasser und Salpetersäure verändern die Niederschläge, indem sie dieselben zu einer gelbbraunen Masse umbilden und theilweise auflösen. Wenn man sie mit Schwefelsäure begiesst, so lösen sie sich sogleich darin auf; wenn man dann Wasser in die Auflösung giesst, so ergiebt sich nur ein Niederschlag von einer gelbbraunen Farbe; aber wenn die Auflösung vorher durchgekocht wurde, so bildet sich bei dem Zuschütten des Wassers kein Niederschlag.

Gang der Analyse. Das Gewicht des Pulvers wurde zuerst geglüht, dann mit Salpetersäure angefeuchtet, darauf Alles bis zur Trockne abgedampft; der Rest wiederum leicht geglüht, damit sich die Säure von den Metallen abscheide, und darauf gewogen. Dieser Rest bestand aus Eisenoxyd, Kupfer und salpetersaurem Kali. Weiter wurde dieser Rückstand in Salpetersäure aufgelöst und das Eisenoxyd der Auflösung mit Ammoniak niedergeschlagen, das Kupfer aber aus der nachbleibenden Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetall ausgeschieden, dann in Salpetersäure aufgelöst und die Auflösung mit Aetzkali durchgekocht, damit sich das Kupfer in Oxydform niederschlage. Wenn man nun das Gewicht der Eisen- und Kupferoxyde von dem ganzen Gewicht des Rückstandes abzieht, so erhält man die Menge des salpetersauren Kalis, aus welchem durch Berechnung das Kalium gefunden wird. Die quantitative Bestimmung des Cyans geschah auf die längst und allgemein bekannte Art, d. h. indem man einen Theil des zu untersuchenden Stoffes mit einer dreitheiligen Mischung (bestehend aus 1 Theil Aetznatron und 2 Theilen Aetzkalk) glüht. Dabei scheidet sich wie bekannt der Stickstoff des Cyans in Ammoniakform ab; dieser wird in Salzsäure gesammelt, der sich bildende Salmiak durch Chlorplatin niedergeschlagen, und indem man den auf diese Weise erhaltenen

Platinsalmiak glühet, erhält man metallisches Platin (Platinschwamm), nach dessen Menge die Menge des Stickstoffes berechnet wird und nach diesem letztern wieder das Cyan.

Die Analysen zeigen folgende quantitative Zusammensetzung:

	In 100 Theil.	Atomgew.	Atom-Verhältniss.	
K	18,08	489	0,037	2
Cu	17,30	396	0,043	2
Fe	15,21	350	0,043	2
Cy	49,87	325	0,153	7
	100,46.			

Die Formel wäre also $(KCy + 2CuCy) + (KCy + Fe_2Cy_3)$.

Das Salz, welches aus der Cyankupferauflösung gewonnen wurde, zeigte bei der quantitativen Analyse folgende Bestandtheile:

	In 100 Theil.	Atomgew.	Atom-Verhältniss.	
K	10,41	489	0,021	1
Cu	24,94	396	0,063	3
Fe	15,17	350	0,042	2
Cy	49,28	325	0,151	7
	99,80.			

Die Formel wäre also $(KCy + CuCy) + (2CuCy + Fe_2Cy_3)$.

Da beide analysirten Salze das Aussehen eines krystallinischen Pulvers hatten und beim Analysiren Zusammensetzungen zeigten, welche man vermittelst eigener Formeln ausdrücken konnte, so wäre es möglich zu glauben, dass zwei neue Cyansalze existiren. In diesem Augenblicke enthalte ich mich indessen, dieses positiv zu behaupten, indem ich vielleicht noch unter dem Einflusse des Zufalls sein könnte. Daher muss man meiner Ansicht nach noch einmal die künstliche Bereitung beider Anodenniederschläge mittelst des galvanischen Stroms, so wie auch noch einmal eine genaue quantitative Analyse besagter Niederschläge vornehmen.

Bis jetzt ist nur bemerkenswerth, dass beide rothe Niederschläge ein und dieselben Bestandtheile haben und sich immer sehr leicht durch die Wirkung des galvanischen Stroms in den Cyanauflösungen bilden, welche Kalium, Eisen, Kupfer und Cyan enthalten. Aber von da an, wo durch die Analyse die Zusammensetzung des rothen Niederschlages bestimmt war, hörte man auf, ihn bei der galvanischen Vergoldung zu sammeln. Bis jetzt war es noch nöthig, in solchem ungeheuren Massstabe die Kupfer-Cyan- und Bronze-Cyanauflösungen

als Produkte nützlicher zu machen und bei gelegentlicher Anwendung der erschöpften Goldauflösungen zu bereiten, und deshalb wurde ein bedeutender Theil der letztern bis zur Trockne abgedampft. Auf diese Weise erhielt man, wie vorauszusetzen war, mehrere Zehnte von Puden einer Salzmasse, in welcher sich nach genauer Untersuchung das Vorhandensein von Gold zeigte. Jetzt war es nöthig zu wissen, 1) auf welche Art dieses Gold am vortheilhaftesten auszuziehen sei, und 2) ob der Werth des zu erwerbenden Metalles hinsichtlich seiner Quantität die Kostens des Ausziehens lohne. Zur Beantwortung dieser beiden Fragen unternahm ich die Untersuchung dieser obenerwähnten trocknen Salzmasse. Beim Schmelzen derselben im gusseisernen Kessel wurden alle Cyanmetalle (Kalium natürlicher Weise ausgenommen) reducirt und sanken vermöge ihrer Schwere auf den Boden des Gefässes. Nach der Abkühlung war die Salzmasse von den obenerwähnten Metallen geschieden, welche letztere dann wieder in einem Tiegel zu einem König geschmolzen wurden. Auf diese Weise erhielt man eine Legirung von weisser Farbe und so spröde wie Glas. Ein Pud der Salzmasse gab bei oben angegebener Behandlung ohngefähr 5 Pf. dieser Legirung. Durch die Analyse zeigte es sich, dass dieselbe aus Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Blei, Eisen und Zink bestand. Nachdem sie zu Pulver zerstossen war, löste sie sich leicht in Salpetersäure auf, wobei sie ein unauflösliches bräunlich-graues Pulver hinterlässt, bestehend aus Gold- und Zinnoxyd, welches, nachdem man es gehörig gewaschen, getrocknet und mit Cyankali geschmolzen, alles Aufgelöste mit Wasser ausgewaschen und das Nichtaufgelöste endlich mit Chlorwasserstoffsäure behandelt hat, reines Gold giebt. Die Chlorwasserstoffflüssigkeit, welche in ihrer Auflösung Zinn enthält, wurde vorsichtig bis zur Trockne abgedampft, die trockene Masse mit starker Salpetersäure behandelt und das Zinnoxyd, welches sich nicht auflöste, auf dem Filter gesammelt.

Aus der salpetersauren Auflösung wurde das Blei durch Schwefelsäure ausgeschieden, das Silber dagegen durch Chlorwasserstoffsäure; darauf wurde Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit geleitet, das Schwefelkupfer auf dem Filter gesammelt, mit Wasser, welches etwas mit Schwefelwasserstoff

getränkt war, ausgewaschen, und aus der Auflösung das Eisen und Zink auf die bekannte Weise ausgeschieden. Auf solche Art erhielt man aus 100 Theilen der Legirung:

Kupfer	53,25
Blei	15,69
Zinn	22,79
Eisen	1,54
Silber	0,90
Zink	1,40
Gold	4,00
	99,57.

Die Gegenwart des Bleies in dieser Legirung stammt aller Wahrscheinlichkeit nach von der Löthung der Kupferkessel her, in welchen die erschöpfte Goldauflösung bis zur Trockne abgedampft wurde.

Es ist bemerkenswerth, dass die Platin-Anoden, wie lange und mit welcher bedeutenden Oberfläche sie immer auch im täglichen Gebrauche waren, ohne irgend eine Veränderung blieben, was aus der gänzlichen Abwesenheit des Platins sowohl in den erschöpften Goldauflösungen, als auch in der trocknen Masse, welche durch Abdampfung dieser Auflösungen erlangt wird, und demnach in der obenerwähnten Legirung hervorgeht. Was die zweite Frage anbetrifft, so ist das Ausziehen des Goldes nach obiger Beschreibung, indem man die trockne Salzmasse glüht, sowohl wegen der bedeutenden Menge des dazu erforderlichen Brennmaterials, als auch, weil man die gusseisernen Kessel sehr dabei verdirbt, sowohl ausserordentlich beschwerlich als wenig vortheilhaft. Aber dieses Ausziehen wird leicht und ziemlich vortheilhaft, wenn man nach Ansammlung einer bedeutenden Quantität dieses goldhaltigen Rückstandes denselben mit einem ganz geringen Beisatz von Silberglätte mit Hülfe der Holzkohle in einem nicht zu grossen Schachtofen von ohngefähr 1½—2 Arschinen Höhe durchschmilzt. Es versteht sich, dass die weitere Scheidung des Goldes aus der auf diese Weise erhaltenen Legirung auf dem obenbeschriebenen Wege betrieben werden muss.

Fall, bei Reval den 20. Juni 1849.

XLIII.
Ueber das Schmelzen von Stearin aus Hammeltalg.

(Ber. d. Berl. Akademie.)

Hr. H. Rose hat der Akademie einige Beobachtungen mitgetheilt, welche Hr. W. Heintz *beim Schmelzen von Stearin aus Hammeltalg gemacht hat.*

Wenn man aus Hammeltalg dargestelltes und durch sechs- bis achtmalige Krystallisation aus der ätherischen Lösung gereinigtes Stearin in ein Capillarröhrchen einschliesst und in einem Wasserbade erhitzt, so schmilzt es scheinbar bei 51°—52° C., indem es vollständig durchsichtig wird. Sobald die Temperatur höher steigt, wird es opalisirend und erreicht bei etwa 58° C. seine frühere Undurchsichtigkeit fast vollkommen wieder. Endlich, wenn die Temperatur auf 62°—62¼° C. gestiegen ist, schmilzt das Stearin vollkommen. Taucht man dagegen ein dünnes Blättchen nach dem Schmelzen wieder erstarrten Stearins in Wasser von 52° C. Temperatur, so behält es, ungeachtet es gänzlich durchsichtig wird, dennoch seine Form vollständig bei. Hieraus folgt, dass das Stearin aus Hammeltalg bei 51°—52° C. zwar durchsichtig aber dennoch durchaus nicht flüssig wird. Die Erklärung dieser sonderbaren Erscheinung behält sich Herr Heintz für eine spätere Mittheilung vor.

Literatur.

Anweisung zur Prüfung chemischer Arzneimittel als Leitfaden bei Visitation der Apotheken, wie bei Prüfung chemisch-pharmaceutischer Präparate überhaupt. Von Dr. A. Duflos o. Prof. d. Chemie etc. Breslau, Ferd. Hirt's Verlag. 1849.

Lehrbuch der organischen Chemie mit besonderer Rücksicht auf Physiologie und Pathologie, auf Pharmacie, Technik und Landwirthschaft. Von Julius Schlossberger Dr. Prof. d. Chemie a. d. Univers. Tübingen. In 3 Lieferungen. Erste Lieferung. Stuttgart, Verlag von J. B. Müller. 1850.

Die Chemie fasslich dargestellt nach dem neuesten Standpunkte der Wissenschaft. Von Dr. Rudolf Wagner. Erster Theil. Unorganische Chemie. Leipzig, Verlag von Otto Wigand. 1850.

Jahresbericht über die Fortschritte der reinen, pharmaceutischen und technischen Chemie, Physik, Mineralogie und Geologie. Von J. Liebig und H. Kopp. Für 1847 — 1848. Drittes Heft. Giessen, J. Ricker'sche Buchhandlung. 1849.

Lehrbuch der physiologischen Chemie. Von Prof. Dr. C. G. Lehmann. Erster Band. Zweite gänzlich neu umgearbeitete Auflage. Leipzig, Verlag von Wilh. Engelmann. 1850.

Handbuch der Chemie. Von Leopold Gmelin, Geh. Hofrath u. Prof. in Heidelberg. Vierte umgearbeitete und vermehrte Aufl. 30. Lieferung. Enthaltend V. Band, Bogen 1—12. Heidelberg, Universitätsbuchhandlung von Karl Winter. 1849.

Lehrbuch der chemischen Technologie zum Unterricht und Selbststudium bearbeitet von Dr. F. Knapp. Zweiten Bandes dritte und vierte Lieferung. (10. und 11. Lieferung.) Braunschweig bei Vieweg & Sohn. 1849.

Grundriss der chemischen Technologie. Ein Leitfaden für den Unterricht auf Gewerbschulen, Realschulen, Handelsschulen und höheren Bürgerschulen. Von Dr. Julius Wenck, Lehrer a. d. Gewerbschule zu Gera. Leipzig, Verlag von Heinrich Matthes. 1850. 8. 228 S.

Die Chemie nach ihrem gegenwärtigen Zustande mit besonderer Berücksichtigung ihres technischen und analytischen Theiles. Dargestellt von A. Schrötter, Prof. d. Chemie am k. k. polytechn. Institute etc. in Wien. 6. Heft, II. Band. Bogen 1—10. 7. und 8. Heft, II. Band. Bogen 11—34. Wien 1849. Bei Carl Gerold.

Handbuch der angewandten Naturlehre oder leichtfassliche Entwickelung der Naturgesetze in der Anwendung auf das praktische Leben. Für Leser aus allen Ständen, insbesondere für Pharmaceuten, Künstler, Land- und Forstwirthe, Fabrikanten, Manufakturisten und Gewerbsmänner aller Art. Von K. W. G. Kastner, k. k. Hofrath und Prof. der Physik und Chemie zu Erlangen. Zwei Theile mit Abbildungen. 1. bis 21. Lieferung (vollständig) 1849. 8

Vollständiges Taschenbuch der theoretischen Chemie zur schnellen Uebersicht und leichten Repetition bearbeitet von Prof. Dr. C. G. Lehmann. Vierte vollkommen umgearbeitete Auflage. Leipzig, Renger'sche Buchhandlung. 1850.

XLIV.

Ueber die chemische Natur des Wachses.

Von

Benjamin Collins Brodie.

(Philosoph. Magazine XXXV, 244.)

*III. Abtheilung**).

Ich habe die Untersuchung des chinesischen Wachses zwischen die der Cerotinsäure und des Rückstandes des Bienenwachses gebracht, der nach dem Entfernen der Cerotinsäure zurückbleibt. Bei der Verseifung des chinesischen Wachses erhält man, wie wir gesehen haben, eine Säure, welche mit der aus Bienenwachse erhaltenen Cerotinsäure identisch ist, eben so erhält man daraus den Alkohol dieser Säure, so dass die chemische Natur dieser beiden Substanzen völlig gleich ist. Wir finden diese Körper in dem chinesischen Wachse im Zustande grosser Reinheit, die durch die Einwirkung von Alkalien und durch Wärme entstandenen Zersetzungsprodukte können deshalb leicht dargestellt und untersucht werden. Die Kenntniss der Beziehung dieser Produkte zu einander verbreitet einiges Licht über die Natur des Myricins, welches keine reine Substanz ist.

Ich habe nachgewiesen, dass der erste Auszug des Wachses mit Alkohol, mit essigsaurem Bleioxyd einen reichlichen Niederschlag giebt. Es ist dies ein sicheres Kennzeichen für die Gegenwart der Cerotinsäure. Das Wachs kann lange Zeit mit Alkohol gekocht werden, ehe alle Cerotinsäure daraus entfernt ist. Nachdem das Auskochen und Abgiessen eine Zeit lang fortgesetzt worden ist, erscheint ein Zeitpunkt, bei welchem essigsaures Bleioxyd in der Lösung keinen Niederschlag mehr giebt. Der Rückstand des Ausziehens ist Myricin. Das so erhaltene Myricin ist eine grünliche Substanz, von ungefähr Wachsconsistenz, ist nicht krystallinisch, besitzt einen schwachen Geruch nach Wachs

---

*) Vergl. dies. Journ. XLV, 385.

und schmilzt bei 64° C. Diese Substanz wird durch verdünnte Kalilauge nur wenig angegriffen. Durch starke Kalilösung und noch besser durch eine weingeistige Kalilösung wird sie schnell verseift. Die Verseifung geht eben so, wie beim chinesischen Wachse, durch Schmelzen mit Kalihydrat vor sich.

Wenn die durch Verseifung des Myricins entstandenen Seife auf die nämliche Weise wie die aus dem chinesischen Wachse erhaltene behandelt wird, so findet man darin zwei Körper, nämlich eine Säure und einen anderen Körper, der in dem ätherischen Auszuge des Barytsalzes enthalten ist. Nachdem man beide Körper durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether oder absolutem Alkohol gereinigt hat, so bemerkt man grosse Variationen in dem Schmelzpunkte beider. Bei sorgfältiger Prüfung ergiebt sich, dass diese Körper nicht wie bei dem chinesischen Wachse reine Substanzen, sondern Gemenge einer Säure mit einer anderen Substanz sind, welche letztere von der anderen nur schwierig zu trennen ist. Die Trennung dieser Substanzen erschwerte die Untersuchung der Natur des Myricins.

Obgleich die Säure und die basischen Produkte der Verseifung eben so wie bei dem chinesischen Wachse durch Fällen der Seife vermittelst eines Barytsalzes hätten getrennt werden können, wurde doch bei dem Bienenwachse eine einfachere Trennungsmethode angewendet. Die erhaltene Seife wurde in Alkohol gelöst, der Alkohol von der Lösung abdestillirt, der Rückstand in einer grossen Menge Wasser gelöst, und die siedende Lösung durch eine Säure zersetzt. Die durch diese Operation entstandene heisse Masse wurde durch wiederholtes Auskochen mit Wasser gereinigt und darauf in einer reichlichen Menge siedenden Alkohols gelöst. Aus der abfiltrirten Lösung schied sich beim Erkalten ein reichlicher Niederschlag aus, der durch wiederholtes Auflösen und Umkrystallisiren gereinigt wurde. Dieser Niederschlag besteht, wie man in der Folge sehen wird, fast ganz aus dem basischen Theile der Wachssubstanz. Die weingeistige Lösung enthält die Säure.

Ich gebe nun in der Kürze die einfachste Methode, durch welche beide Substanzen rein erhalten werden können und führe die Versuche an, die ich zur Erforschung ihrer Constitution angestellt habe. Ich glaube, dass dann über die wahre Natur dieser Substanz, aus welcher bei weitem der grösste Theil des

Myricins und des Wachses selbst besteht, kein Zweifel mehr übrig sein kann.

Die erste Trennung der Verfeifungsprodukte, kann wie ich gezeigt habe, vor sich gehen, wenn man die Säure an Baryt bindet und das resultirende Salz mit Aether auswäscht; der basische Theil dieser Produkte kann rein auf diese Weise, so wie auf eine andere erhalten werden.

Melissin.

Wenn die in der ätherischen Lösung enthaltene Substanz durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether gereinigt worden ist, so ist der Schmelzpunkt derselben constant von 70—80°. Die Schwierigkeit mit welcher ein constanter Schmelzpunkt zu erzielen ist, zeigt, dass die in der Lösung enthaltenen Substanzen nur durch langsames Auskrystallisiren und sorgfältige Beobachtung des Schmelzpunktes zu erreichen ist. Ich machte vielfache Versuche, eine genügende Reinigungsmethode ausfindig zu machen. Mit der Zeit fand ich, dass, wenn die ätherische Lösung warm filtrirt wird und sich nur ein kleiner Theil durch Krystallisation ausgeschieden hat, auf dem Filter eine Substanz zurückbleibt, die bei 85° schmilzt, seidenartig glänzt und ein deutlich ausgedrücktes krystallinisches Gefüge zeigt. Es lässt sich schwierig ausführen, dass eben nur ein kleiner Theil herauskrystallisire, und es ist nothwendig sich eines Trichters mit doppelten Wänden, die mit heissem Wasser angefüllt sind, zu bedienen, um die Fällung der ganzen Menge der aufgelösten Substanz zu verhüten. Im reinen Zustande krystallisirt die geschmolzene Substanz beim Erkalten und hat überhaupt mit dem aus dem chinesischen Wachse erhaltenen Cerotin grosse Aehnlichkeit.

Ich beschreibe die Darstellungsmethode dieser Substanz, wie ich sie zuerst angewendet habe. Später fand ich, dass rectificirte Steinkohlennaphta ein Auflösungsmittel für diese Substanz sei. Die beste und einfachste Methode der Darstellung dieses Körpers besteht darin, die durch Zersetzung der Seife erhaltene Säure in Alkohol zu lösen und den aus dieser Lösung erhaltenen Niederschlag aus Steinkohlennaphta krystallisiren zu lassen. Durch Alkohol wird der basische Theil des verseiften Myricins von den Säuren, und der erstere durch Naphta von einer andern und

wahrscheinlich einer analogen Substanz getrennt, von welcher später die Rede sein wird.

Diese Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,2685 Grm. gaben 0,8075 Kohlensäure und 0,341 Grm. Wasser.

II. 0,2597 Grm. gaben 0,7839 Grm. Kohlensäure und 0,3326 Grm. Wasser.

III. 0,278 Grm. gaben 0,84375 Grm. Kohlensäure und 0,35325 Grm. Wasser.

IV. 0,2584 Grm. gaben 0,7812 Grm. Kohlensäure und 0,325 Grm Wasser.

V. 0,2511 *) Grm. gaben 0,7595 Grm. Kohlensäure und 0,3215 Grm. Wasser.

VI. 0,2617 **) Grm. gaben 0,7870 Grm. Kohlensäure und 0,3295 Grm. Wasser.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	82,02	82,40	82,77	82,43	82,48	82,01
Wasserstoff	14,11	14,25	14,11	13,97	14,22	13,99
Sauerstoff	3,87	3,35	3,12	3,60	3,30	4,00
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Diese Analysen führen zu der Formel:

$$C_{60}H_{62}O_2$$

denn:

C_6	360	82,19
H_{62}	62	14,15
O_2	16	3,66
	438	100,00.

Ich schlage für diese Substanz den Namen *Melissin* vor.

Melissinsäure.

Wenn Melissin mit Kalk oder Kali auf gleiche Weise, wie früher beim Cerotin angegeben wurde, erhitzt wird, so wird dasselbe ebenfalls in eine Säure verwandelt. Diese Säure ist der früher beschriebenen ähnlich. Sie hat aber einen weit höheren

*) Diese Substanz war d kt aus dem Wachs auf dieselbe Weise, wie man sie aus dem gereinigten Myricin erhält, dargestellt worden. Diese Darstellungsmethode ist besonders dann anzuempfehlen, wenn die andern Verseifungsprodukte nicht gebraucht werden sollen.

**) Diese Substanz war aus Wachs von Ceylon dargestellt worden.

Schmelzpunkt, sie schmilzt nämlich bei 88—89° C. Die Darstellung dieser Substanz braucht nicht beschrieben zu werden.

I. 0,2655 Grm. gaben 0,7764 Grm. Kohlensäure und 0,3104 Grm. Wasser.

II. 0,2507 Grm. gaben 0,728 Grm. Kohlensäure und 0,2507 Grm. Wasser.

III. 0,2508 Grm. gaben 0,7333 Grm. Kohlensäure 0,3077 Grm. Wasser.

IV. 0,2396 Grm. gaben 0,7026 Grm. Kohlensäure und 0,2885 Grm. Wasser.

V. 0,258 Grm. gaben 0,3085 Grm. Wasser.

Diese Resultate gaben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	79,74	79,19	79,74	79,97	—
Wasserstoff	13,00	13,32	13,63	13,40	13,28
Sauerstoff	7,26	7,49	6,63	6,63	—
	100,00	100,00	100,00	100,00.	

Diese Zahlen führen zu der Formel:

C_{60}	360	79,64
H_{60}	60	13,27
O_4	32	7,09
	452	100,00.

Ich stellte das Silbersalz dieser Säure genau auf dieselbe Weise wie das Silbersalz der Cerotinsäure dar.

I. 0,6085 Grm. gaben 0,1175 Grm. Silber.

II. 0,678 Grm. gaben 0,1315 Grm. Silber.

III. 0,58625 Grm. gaben 0,11575 Grm. Silber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Silber	19,30	19,39	19,74.

I. 0,4619 Grm. dieses Salzes gaben 1,0863 Grm. Kohlensäure und 0,4464 Wasser.

II. 0,484 Grm. dieses Salzes gaben 1,13375 Grm. Kohlensäure und 0,471 Wasser.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	64,13	63,90
Wasserstoff	10,73	10,81
Sauerstoff und Silber	25,14	25,29
	100,00	100,00.

Daraus folgt die Formel:

$$C_{60}H_{59}O_4Ag.$$

Die Theorie verlangt:

C_{60}	64,38
H_{59}	10,55
O_4	5,77
Ag	19,30
	100,00.

Die Formel des Hydrates ist $C_{60}H_{60}O_4$. Ich gebe dieser Säure den Namen ***Melissinsäure***.

Chlor-Melal.

Die Einwirkung des Chlors auf Melissin geht auf dieselbe Weise wie die des Chlors auf Cerotin vor sich. Die Substanz erleidet eine ähnliche Veränderung und wird in eine harzähnliche Masse verwandelt.

Diese Substanz gab bei der Analyse:

I. 0,4136 Grm. gaben 0,589 Grm. Kohlensäure und 0,175 Grm. Wasser.

II. 0,4246 Grm. gaben 0,602 Grm. Kohlensäure und 0,1835 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	38,33	38,51
Wasserstoff	4,70	4,78
Sauerstoff	56,47	56,71
	100,00	100,00.

I. 0,6663 Grm. gaben 1,4821 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,3665 Grm. Chlor.

II. 0,6075 Grm. gaben 1,341 Grm. Chlorsilber entsprechend 0,3316 Grm. Chlor.

III. 0,6475 Grm. gaben 1,4375 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,3555 Grm. Chlor.

Diese Bestimmungen geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Chlor	55,01	54,58	54,91.

Daraus folgt die Formel:

$$C_{60}\left\{\begin{matrix}H_{45,5}\\Cl_{14,5}\end{matrix}\right\}O_2.$$

C_{60}	38,50
$H_{45,5}$	4,86
$Cl_{14,5}$	54,90
O_2	1,74
	100,00.

Wie bei dem Cerotin werden durch die Einwirkung des Chlors zwei Aequivalente Wasserstoff entfernt, ohne durch Chlor ersetzt zu werden, während die weitere Einwirkung in einem Substitutionsakte besteht. Die erzeugte Substanz ist dem Chloral analog zusammengesetzt.

Die Destillationsprodukte des Melissins sind denen des Cerotins analog. Die Substanz geht zum Theil unverändert über und wird zum Theil unter Wasserverlust in einen festen Kohlenwasserstoff verwandelt. Schwefelsäure verbindet sich mit dem Melissin unter denselben Bedingungen wie mit dem Cerotin.

Palmitinsäure durch Verseifung des Myricins.

Melissin ist in jeder Flüssigkeit, die zum Auswaschen des Barytsalzes aus der Wachsseife angewendet werden kann, so schwer löslich, dass die Trennung von der Säure nicht auf diese Weise ausführbar ist. Wohl aber lässt sich die Trennung durch einfache Krystallisation vornehmen. Die alkoholische Lösung, aus welcher sich das Melissin krystallinisch ausgeschieden hat, giebt, nachdem sie durch Eindampfen concentrirt und nach dem Erkalten von einem während desselben entstandenen Niederschlage abfiltrirt worden ist, kaum eine Spur der erwähnten Substanz. Die Säuren sind in Alkohol so leicht löslich, dass die Flüssigkeit sehr concentrirt sein muss, damit die Säuren aus der Lösung herauskrystallisiren. Der Alkohol wird daher am Besten abdestillirt, bis die Flüssigkeit zu krystallisiren beginnt und nur der erste Antheil der erhaltenen Fettsäure zur Darstellung der reinen Substanzen benutzt. Die Säure wird darauf mit Kali gekocht, mit Baryt verbunden und mit Aether ausgewaschen.

Wenn man das Barytsalz durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, so scheidet sich eine Fettsäure von dem Aussehn der Margarin- oder Palmitinsäure ab; letztere Säure ist in der That die hauptsächlichste in dem Wachse enthaltene Säure. Sie ist aber mit einer Säure von niedrigerem Schmelzpunkte gemengt, weshalb nur die erste Krystallisation dieser Säure zur Reindarstellung angewendet werden kann. Von dieser anderen Säure lässt sie sich nur mit der grössten Schwierigkeit trennen; durch lange Zeit fortgesetztes Umkrystallisiren aus Aether erhält man

aber eine Säure mit dem constanten Schmelzpunkte 62° C. Diese Säure gab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,2486 Grm. gaben 0,6877 Grm. Kohlensäure und 0,278 Grm. Wasser.

II. 0,2605 Grm. gaben 0,7145 Grm. Kohlensäure und 0,290 Grm. Wasser.

III. 0,2542 Grm. gaben 0,6937 Grm. Kohlensäure und 0,2847 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	75,42	74,80	74,43
Wasserstoff	12,45	12,86	12,43
Sauerstoff	12,15	12,84	12,14
	100,00	100,00	100,00.

Das Silbersalz war wie früher durch Fällen der ammoniakalischen Lösung dieser Säure dargestellt worden.

I. 0,6885 Grm. dieses Salzes gaben 0,2005 Silber.

II. 0,66025 Grm. desselben Salzes gaben 0,1920 Silber.

III. 0,623 Grm. einer anderen Darstellung gaben 0,182 Silber.

IV. 0,609 Grm. desselben Salzes gaben 0,17625 Silber.

V. 0,671 Grm. einer anderen Darstellung gaben 0,197 Silber.

VI. 0,744 Grm. desselben Salzes gaben 0,2185 Silber.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	III.	IV.	VII.
Silber	29,12	29,23	29,21	28,94	29,35	29,36.

I. 0,4458 Grm. der ersten Darstellung gaben 0,869 CO_2 und 0,3495 HO.

II. 0,4463 Grm. derselben Darstellung gaben 0,870 CO_2 und 0,3555 HO.

III. 0,5896 Grm. einer anderen Darstellung gaben 0,7545 CO_2 und 0,3065 HO.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	53,16	53,22	52,82
Wasserstoff	8,70	8,85	8,75
Silber u. Sauerstoff	38,14	37,93	38,43
	100,00	100,00	100,00.

Wenn die Säure verunreinigt war, so musste die Verunreinigung bei der Analyse der aus dem Silbersalz ausgeschiedenen Säure aufgefunden werden.

I. 0,2523 Grm. der auf diese Weise ausgeschiedenen Säure gaben 0,6970 Grm. Kohlensäure und 0,285 Grm. Wasser.

II. 0,228 Grm. derselben Säure gaben 0,6255 Grm. Kohlensäure und 0,257 Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	75,38	74,82
Wasserstoff	12,56	12,52
Sauerstoff	12,06	12,66
	100,00	100,00.

Die Analyse sowohl der freien Säure als auch der an Silberoxyd gebundenen führt zu der Formel der Palmitinsäure $C_{32}H_{32}O_4$, mit welcher Substanz auch der oben angeführte Schmelzpunkt übereinstimmt. Die berechneten Zahlen in 100 Theilen der Säure und des Silbersalzes sind:

C_{32}	192	75,0
H_{32}	32	12,5
O_4	32	12,5
	256	100,00.

C_{32}	192	52,8
H_{31}	31	8,5
O_4	32	9,0
Ag	108,1	29,7
	363,1	100,0.

Destillation des Myricins.

Die Entdeckung der Cerotinsäure machte es augenscheinlich, dass, um die Destillationsprodukte des Myricins und namentlich die Säuren im reinen Zustande zu erhalten, es nothwendig war, nur den Rückstand des Wachses zu destilliren. Ich gebe die Resultate dieses mit dem Myricin angestellten Versuches. Die ersten Antheile des Destillates bestanden fast ganz aus Säuren, die letzten aus Kohlenwasserstoffen. Während der Destillation war ein Geruch nach Buttersäure zu bemerken; dieser Geruch schien weniger bemerkbar zu sein, wenn das Kochen des Wachses mit dem Alkohol lange Zeit fortgesetzt worden war. Es ist indessen nicht rathsam, auf diese Weise zu verfahren; am besten ist es, das Destillat mit Wasser aus-

zukochen, dann die ganze Masse zu verseifen, und zuletzt vermittelst eines Hebers die Seife von den auf der Oberfläche schwimmenden Kohlenwasserstoffen zu trennen.

Palmitinsäure durch Destillation des Myricins erhalten.

Diese Säure, welche auf die gewöhnliche Weise durch Auswaschen aus dem Barytsalze mit Aether und darauf folgende Reinigungsmethoden rein dargestellt worden ist, gleicht der durch Verseifung erhaltenen. Durch Krystallisirenlassen steigt der Schmelzpunkt bis auf 62° C.

I. 0,2592 Grm. dieser Säure gaben 0,7165 Grm. Kohlensäure und 0,2931 Grm. Wasser.

II. 0,250 Grm. dieser Säure gaben 0,6865 Grm. Kohlensäure und 0,27925 Grm. Wasser.

III. 0,2775 Grm. dieser Säure gaben 0,75925 Grm. Kohlensäure und 0,311 Grm. Wasser.

Diese Analysen geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	75,39	74,89	74,61
Wasserstoff	12,58	12,40	12,45
Sauerstoff	12,03	12,71	12,94
	100,00	100,00	100,00.

Das Silbersalz dieser Säure gab folgende Resultate:

I. 0,5006 Grm. dieser Säure gaben 0,1479 Grm. Silber.

II. 0,2295 Grm. dieser Säure gaben 0,0685 Grm. Silber.

In 100 Theilen:

	I.	II.
Silber	29,54	29,84.

0,3505 Grm. desselben Salzes gaben 0,6873 Grm. Kohlensäure und 0,2758 Grm. Wasser.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

Kohlenstoff	53,47
Wasserstoff	8,74
Sauerstoff und Silber	37,79
	100,00.

Aus diesen Zahlen geht die Identität der durch Destillation des Myricins erhaltenen mit der durch Verseifung gewonnenen hervor.

Eine grosse Schwierigkeit lag darin, eine zur Bestimmung der Formel dieser Säure hinreichende Menge zu erhalten. Um nur selbst eine kleine Quantität derselben rein darzustellen, ist es nothwendig, mit einer grossen Menge der unreinen Säure zu operiren; zu der Darstellung der letzteren bedarf man eines von Cerotinsäure freien Myricins, das nicht leicht in einiger Menge zu erhalten ist.

Diese Schwierigkeiten bestimmten mich zu einigen weiteren Versuchen mit dieser Säure, um die Identität derselben mit der von Frémy und Stenhouse aus dem Palmöl und der von Sthamer aus dem japanischen Wachse darzuthun. Ich verglich die Silberbestimmung des Silbersalzes der Palmitinsäure, wie sie von den genannten Chemikern ausgeführt worden ist.

	Frémy.			Stenhouse.	Sthamer.
Silber p. C.	29,60	29,23	29,42	29,28	29,51.

Diese Säure scheint demnach dieselbe zu sein, welche von Varrentrapp durch Oxydation der Oelsäure mittelst Kalk oder Kali erhalten worden ist; der Schmelzpunkt derselben lag bei 62° C. Die Silberbestimmungen dieser Säure geben an Silber:

29,27 29,45 29,13.

Diese Zahlen sind den von mir erhaltenen gleich.

Melen.

Es ist bekannt, dass ein fester Kohlenwasserstoff eins der hauptsächlichsten Produkte der trocknen Destillation des Wachses ist. Ettling, welcher zuerst diese Substanz untersuchte, schloss aus dem Schmelzpunkte, der Analyse und dem Aussehn desselben, dass dieser Körper mit dem von Reichenbach unter den Produkten der trocknen Destillation des Holzes gefundenen Paraffin identisch sei.

Nach den Analysen von Ettling und Gay-Lussac nahm man an, dass diese Körper mit dem ölbildenden Gase isomer seien.

Diese Ansicht wurde von Lewy bestritten, welcher Paraffin von verschiedenem Ursprunge analysirte; dieser Chemiker wies in dem Paraffin einen grösseren Gehalt an Wasserstoff nach, als man gewöhnlich darin annahm. Das Mittel seiner Analyse ist:

Kohlenstoff	85,03
Wasserstoff	14,87
	99,90.

Es entsteht nun die Frage, ob Lewy mit einer chemisch reinen Substanz experimentirte, wofür keine Garantie vorhanden ist.

Meine eigenen Analysen bestätigen die von Ettling nach welcher diese Substanz gleiche Zusammensetzung mit dem Kohlenwasserstoffe hat. Ich sehe aber nicht ein, warum man den festen Kohlenwasserstoff aus dem Wachse mit dem Paraffin Reichenbach's für identisch hält. Der Name Paraffin ist mit Unrecht auf die ganze Klasse der festen Kohlenwasserstoffe, die der Formel C_nH_n gleich sind oder mindestens nahe kommen, ausgedehnt worden. Die verschiedenen Schmelzpunkte dieser Substanz zeigen aber, dass zwischen ihnen eine Verschiedenheit existirt. Das Paraffin von Lewy schmolz bei 46,8°. Eine Probe von Paraffin aus Holz, die mir durch die Güte des Herrn Prof. Liebig übergeben worden war, welcher sie von Reichenbach, dem Entdecker dieser Substanz, erhalten hatte, schmolz bei 43,5°. Der Schmelzpunkt des Paraffins von Ettling lag bei 57—58°.

Cerin giebt bei der Destillation nur eine Spur dieses Kohlenwasserstoffes, während sich dieser Körper bei der Destillation des Myricins in reichlicher Menge bildet. Die Palmitinsäure wird durch Verseifung getrennt und die Darstellung im Allgemeinen auf dieselbe Weise, wie die des Cerotens aus dem chinesischen Wachse vollendet. Wenn der Kohlenwasserstoff von der Destillation des reinen Myricins, nachdem die Säuren durch Auskochen mit Kali abgeschieden worden sind, zwischen Fliesspapier ausgepresst wird, so zeigt er einen Schmelzpunkt von 56°. Durch weiteres Umkrystallisiren aus Aether kann der Schmelzpunkt bis auf 60° C. erhöht werden. Die Analyse der auf diese Weise erhaltenen Substanz zeigt uns die Gegenwart einer sauerstoffhaltigen Substanz.

0,2606 Grm. dieser Substanz gaben 0,8094 Grm. Kohlensäure und 0,3402 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	84,79
Wasserstoff	14,51
Sauerstoff	0,75
	100,00.

Eine andere Analyse gab ähnliche Resultate. Ich wurde deshalb veranlasst, diese Substanz auf andere Weise darzustellen. Nachdem das Paraffin auf die obenbeschriebene Weise ausgepresst worden war, wurde dasselbe, um die Sauerstoffverbindung zu zerstören, über Kalium rectificirt. Das Destillat ist vollkommen weiss. Durch Umkrystallisiren aus reinem Aether kann der Schmelzpunkt bis auf 62° C. gesteigert werden. Diese Substanz gab bei der Analyse:

0,261 Grm. gaben 0,8165 Grm. Kohlensäure und 0,3393 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	85,31
Wasserstoff	14,44
	99,75.

Die Formel C_nH_n verlangt:

C_n	85,71
H_n	14,28
	99,99.

Cerotin schmilzt bei 81° C. Der von mir mit dem Namen Ceroten bezeichnete Kohlenwasserstoff schmilzt bei 57—58°. Melissin schmilzt bei 85°. Der Kohlenwasserstoff schmilzt bei 62° C. Es findet also bei beiden Körpern ein gleicher Unterschied in den Schmelzpunkten statt. Wegen der vielfachen Operationen, die zur Reindarstellung des Kohlenwasserstoffes erforderlich waren, war ich nicht im Stande, weitere Versuche mit der reinen Substanz anzustellen. Die Analysen, die Analogie mit der anderen Substanz und die Art ihrer Bildung lassen keinen Zweifel übrig, dass der Kohlenwasserstoff aus dem Wachsalkohol die Formel $C_{60}H_{60}$ hat; ich bezeichne diese Substanz mit dem Namen *Melen*.

Ueber die Natur des Myricins.

Die Analogie zwischen den Zersetzungsprodukten des Myricins durch Alkalien und erhöhte Temperatur, mit denen des chinesischen Wachses, und des Wallraths unter ähnlichen Umständen, zeigen, dass eine gewisse Beziehung zwischen den ursprünglichen Substanzen und den daraus entstandenen Produkten stattfindet. Wenn wir beispielsweise die Zahlen der Analyse von Ettling oder Lewy annehmen und uns daraus die

Zersetzung anschaulich machen wollen, so finden wir ein nicht unbedeutendes Deficit an Kohlenstoff. Ich führe eine Analyse von Lewy an, mit welcher andere desselben und anderer Chemiker hinreichend übereinstimmen.

Kohlenstoff	80,28
Wasserstoff	13,34
Sauerstoff	6,38
	100,00.

Die Formel $C_{92}H_{92}O_4$, welche auf einfache Weise aus der Zersetzung abgeleitet werden kann, denn

$$\frac{\begin{array}{c}C_{32}H_{31}O_3\\ C_{60}H_{61}O\end{array}}{C_{92}H_{92}O_4} \qquad \frac{\begin{array}{c}C_{32}H_{32}O_4\\ C_{60}H_{60}\end{array}}{C_{92}H_{92}O_4}.$$

erfordert:

		Atomgewicht.
C_{92}	81,65	552
H_{92}	13,60	92
O_4	14,75	32
	100,00	676

wir sehen also eine Differenz von anderthalb Procenten Kohlenstoff, die unmöglich einem zufälligen Irrthume zugeschrieben werden kann.

Ich habe nachgewiesen, dass die Zersetzung des Myricins keineswegs so einfach als die des chinesischen Wachses ist, und dass, um reine Säure und einen reinen Wachsalkohol zu erhalten, wiederholtes Umkrystallisiren nöthig ist. Ich wurde deshalb veranlasst, das sogenannte Myricin für keine chemisch reine Substanz, sondern für ein Gemenge von zwei oder mehreren Substanzen zn halten. Folgender Versuch bestätigt diese Ansicht.

Der Rückstand des Wachses, aus welchem die Cerotinsäure durch Waschen mit siedendem Alkohol entfernt worden ist, schmilzt bei 64° C. Es ist nur wenig in Alkohol löslich. Reiner Aether löst ihn ohne grosse Schwierigkeit. Aus dieser Lösung scheidet sich diese Substanz in fadenartigen Krystallen aus. Der Niederschlag und der Rückstand aus dieser Lösung zur Trockne verdampft, haben verschiedene Schmelzpunkte. Auf diese Weise konnte ich den Schmelzpunkt des Niederschlages bis auf 71,5° erhöhen. Zu einem gleichen Resultate gelangt

man schneller, wenn man zu dem Aether eine kleine Menge Naphta setzt.

Folgende Analysen waren mit einer Substanz, deren Schmelzpunkt bei 72° lag, angestellt worden. Diese Substanz hat ein deutlich ausgedrücktes krystallinisches Gefüge, das bei unreinem Myricin nicht zu bemerken ist, und zeigt ungefähr dieselbe Consistenz, wie das Wachs.

I.*) 0,2592 Grm. Substanz gaben 0,7735 Grm. Kohlensäure und 0,3135 Grm. Wasser.

II. 0,2243 Grm. Substanz gaben 0,672 Grm. Kohlensäure und 0,269 Grm. Wasser.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	81,38	81,70
Wasserstoff	13,44	13,33
Sauerstoff	5,18	4,97
	100,00	100,00.

Das krystallinische Ansehen beweist die Reinheit dieser Substanz und doch kann dieselbe wegen der Differenz des Wasserstoffs nicht als der Körper $C_{92}H_{92}O_4$ betrachtet werden, obgleich ihre Zusammensetzung mit der oben angegebenen berechneten Formel ziemlich übereinstimmt. Der nächste Niederschlag aus der Lösung, von welcher der obige Niederschlag getrennt worden war, hat einen Schmelzpunkt, der um einen halben Grad niedriger lag, und gab bei der Analyse eher weniger Kohlenstoff, nämlich 81,0 p. C.

Der grösste Theil des schwierig verseifbaren Antheils des Wachses besteht aus der Substanz, deren Analyse so eben angeführt worden ist, und welche ich mit dem Namen Myricin be-

*) Es ist schwierig, diese Wachsarten vollständig zu verbrennen und ich stellte vielfache Versuche an, um die beste Methode der Analyse ausfindig zu machen. Ich wendete gewöhnlich chromsaures Bleioxyd an, glaube aber, dass bei langsamern Verbrennen auch Kupferoxyd allein hiereichend sein wird. Der grösste Theil der Analysen gegenwärtiger Untersuchung, sind von meinem Assistenten, Herrn L. Hoffmann ausgeführt worden, welchem ich dadurch zu aufrichtigem Danke verpflichtet bin.

zeichnet habe. Wir haben es aber sicher noch mit einer anderen Substanz zu thun. Ich führe nur einige Versuche an, die über die Natur des Myricins einiges Licht zu verbreiten im Stande sind, obgleich die Untersuchung über diesen Gegenstand bei weitem noch nicht erschöpft ist. Die Lösung in Aether oder Naphta, aus welcher sich das Melissin bei 85° ausgeschieden hatte, enthält eine ziemlich bedeutende Menge einer Substanz von ähnlichem Ansehn, deren Schmelzpunkt aber weit niedriger als der des Melissins liegt. Ungeachtet der Differenzen in dem Schmelzpunkte zeigten die Analysen nur einen geringen oder besser keinen Unterschied in der Zusammensetzung verschiedener Antheile dieser Substanz. Z. B. eine Probe der Substanz, die bei 78,5° Grm. schmolz gab bei der Analyse:

0,2522 Grm. gaben 0,764 Grm. Kohlensäure und 0,324 Grm. Wasser, welche in 100 Theilen geben:

Kohlenstoff	82,59
Wasserstoff	14,27
Sauerstoff	3,14
	100,00.

Eine bei 72° schmelzende Probe dieser Substanz gab:

0,249 Grm. Substanz gaben 0,75075 Grm. Kohlensäure und 0,317 Grm. Wasser; in 100 Theilen:

Kohlenstoff	82,22
Wasserstoff	14,14
Sauerstoff	3,64
	100,00.

Andere Analysen gaben ähnliche Resultate.

Diese Analysen differiren nicht bedeutend von einander und geben genau dieselben Zahlen wie das Melissin selbst. Der Schmelzpunkt bei 72° war sehr constant. Ein Antheil der Substanz wurde durch wiederholtes Filtriren der ätherischen Lösung von dem zuerst aus der heissen Flüssigkeit ausgeschiedenen Melissin getrennt, er hatte ebenfalls den erwähnten Schmelzpunkt. Durch Erhitzen mit Kalk oder Kali wie bei dem Melissin, wurde eine Säure erhalten, die nach der gewöhnlichen Darstellungsart gereinigt, bei der Analyse von der Melissinsäure verschiedene Zahlen gab. Diese Säure schmolz bei 77,5°.

I. 0,256 Grm. gaben 0,735 Grm. Kohlensäure und 0,3015 Grm. Wasser.

II. 0,267 Grm. gaben 0,765 Grm. Kohlensäure u. 0,311 Grm. Wasser.

III. 0,2551 Grm. gaben 0,730 Grm. Kohlensäure und 0,2995 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	78,28	78,14	78,05
Wasserstoff	13,09	12,94	13,05
Sauerstoff	8,63	8,92	8,90
	100,00	100,00	100,00.

Zwischen der zweiten und dritten Analyse war die Substanz zweimal aus Aether umkrystallisirt worden. Die in dem Aether gelöste Substanz hatte denselben Schmelzpunkt wie die auf dem Filter.

Das Silbersalz dieser Säure gab folgende Resultate:

I. 0,5054 Grm. Substanz gaben 1,127 Grm. Kohlensäure und 0,4572 Grm. Wasser.

II. 0,5182 Grm. Substanz gaben 1,1505 Grm. Kohlensäure und 0,467 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	60,80	60,56
Wasserstoff	10,05	10,01
Sauerstoff und Silber	29,15	29,43
	100,00	100,00.

I. 0,617 Grm. hinterliessen 0,1375 Grm. Silber.

II. 0,7315 Grm. hinterliessen 0,1625 Grm. Silber.

In 100 Theilen:

	I.	II.
Silber	22,28	22,21

Diese Analysen stimmen mit der Formel für die Säure $C_{49}H_{49}O_4$ vollkommen überein.

	Berechnet.
C_{49}	78,4
H_{49}	13,0
O_4	8,6
	100,0.

	Berechnet.
C_{49}	60,9
H_{48}	9,9
Ag	22,4
O_4	6,8
	100,0.

Wenn wir die Zahlen dieser Säure mit denen der Substanz vergleichen, durch deren Oxydation erstere entstanden ist, so finden wir, dass diese Transformation nicht auf dieselbe einfache Weise wie in anderen Fällen erklärt werden kann. Die mit der Säure gemengte Substanz erschwert die Erklärung. Ich gab eben die Analyse an, weil aus ihnen auf unbestreitbare Weise die Gegenwart einer mit dem Melissin verbundenen fremden Substanz hervorgeht, welche durch Oxydation in eine Säure der Reihe $C_nH_nO_4$ überzugehen fähig ist. Bei der Palmitinsäure, deren Schmelzpunkt bei 62° liegt, fand ich eine andere Säure von niedrigerem Schmelzpunkte; ihre Trennung von der Palmitinsäure war mit denselben Schwierigkeiten, wie die der mit dem Melissin gemengt vorkommenden Substanz von dem Melissin selbst, verknüpft. Diese Säure ist in Alkohol leicht löslich, fühlt sich fettig an und zeigt einen niedrigeren Schmelzpunkt. Es war mir nicht möglich nachzuweisen, ob der andere Wachsalkohol mit dieser fetten Säure verbunden vorkommt, welche letztere wahrscheinlich ihre Existenz ganz anderen Ursachen verdankt.

Dieser Alkohol sowohl kann möglicherweise, als auch das Melissin mit Palmitinsäure verbunden sein. Selbst nach langem Sieden mit Alkohol zeigt das Myricin einen schwachen Wachsgerüch, und es ist möglich, dass diese fette Säure das Produkt der Einwirkung des Kalis auf das Oel ist, das einen Bestandtheil des Wachses bildet, und in eine Säure verwandelt werden kann. Dieses Oel oder besser gesagt Fett, das von Lewy analysirt wurde, ist eine sehr merkwürdige Substanz. Die anderen Bestandtheile des Wachses sind im reinen Zustande geruchlos krystallinisch; das Oel ertheilt also dem Wachse seine Zähigkeit und seinen eigenthümlichen Geruch. Ich stellte einige Versuche über die Natur desselben an und fand, dass es aus einer Säure und aus einer nicht verseifbaren Substanz besteht; ich will hier nicht weiter auf diese Substanz eingehen und spare eine gründliche Untersuchung derselben für die Zukunft auf.

Ich erwähne beiläufig des Bienenwachses von Ceylon, von welchem ich in einer früheren Abhandlung sprach; dasselbe enthält keine Cerotinsäure, obgleich es sonst alle Charaktere des Wachses besitzt. Eben so wie unreines Myricin enthält es mehr als eine Substanz. Das Wachs selbst schmilzt bei 65,5°. Wird

es mit Aether in der Kälte digerirt, so löst sich ein Theil desselben auf, und es bleibt ein Rückstand, der bei 67° schmilzt. Wenn die ätherische Lösung noch warm von dem zuerst ausgeschiedenen Niederschlage abfiltrirt wird, so erhält man eine Substanz, die bei 72° schmilzt, krystallinisch ist, von einer Kalilösung nicht angegriffen, durch schmelzendes Kali aber leicht verseift wird; es ähnelt in allen Eigenschaften dem reinen Myricin. Die Produkte der Verseifung des Wachses gleichen denen des unreinen Myricins und zeigen ähnliche Schwierigkeiten bei der Trennung.

Ich stellte aus demselben eine Säure dar, die das Aussehn der Palmitinsäure hatte; ferner erhielt ich Melissin, das bei 84° schmolz.

Ich gebe nun in folgender Tabelle das Resumé der hauptsächlichsten Resultate der vorigen und dieser Abhandlung.

Cerotinsäure (Cerin) $= C_{54}H_{54}O_4$.

Chlor-Cerotinsäure $= C_{54}\left\{\begin{array}{l} H_{42} \\ Cl_{12} \end{array}\right. O_4$.

Cerotinäther $= C_{58}H_{58}O_4 = \left\{\begin{array}{l} C_{54}H_{53}O_3 \\ C_4\,H_5\,O. \end{array}\right.$

Chlorcerotinäther $= C_{58}\left\{\begin{array}{l} H_{46} \\ Cl_{12} \end{array}\right. O_4 = \left\{\begin{array}{l} C_{54}\left\{\begin{array}{l} H_{41} \\ Cl_{12} \end{array}\right. O_3 \\ C_4\,H_5O. \end{array}\right.$

Cerotin $= C_{54}H_{56}O_2$.

Schwefelsaures Cerotyloxyd $= SO_3, C_{54}H_{55}O + HO$.

Chlor-Cerotal $= C_{54}\left\{\begin{array}{l} H_{41} \\ Cl_{13} \end{array}\right. O_2$.

Ceroten (Paraffin) $= C_{54}H_{54}$.

Chlor-Ceroten $= \left\{\begin{array}{l} C_{54}\left\{\begin{array}{l} H_{35} \\ Cl_{19} \end{array}\right. \\ C_{54}\left\{\begin{array}{l} H_{33} \\ Cl_{21} \end{array}\right. \\ C_{54}\left\{\begin{array}{l} H_{32} \\ Cl_{22}. \end{array}\right. \end{array}\right.$

Chinesisches Wachs $= C_{108}H_{108}O_4 = \left\{\begin{array}{l} C_{54}H_{53}O_3 \\ C_{54}H_{55}O. \end{array}\right.$

Melissin $= C_{60}H_{62}O_2$.

Chlor-Melal $= C_{60}\left\{\begin{matrix}H_{45,5}\\Cl_{14,5}\end{matrix}\right. O_2$.

Melissinsäure $= C_{60}H_{60}O_4$.

Melen (Paraffin) $= C_{60}H_{60}$.

Palmitinsäure $= C_{32}H_{32}O_4$.

Myricin (reines) $= C_{92}H_{92}O_4 = \left\{\begin{matrix}C_{32}H_{31}O_3\\C_{60}H_{61}O.\end{matrix}\right.$

An diese Reihe schliesst sich die Säure $C_{49}H_{49}O$ an, deren Constitution aber als noch nicht vollständig erforscht betrachtet werden kann.

Hinsichtlich des Ansehns und der Eigenschaften muss man zwischen Wachs und Fett eine innige chemische Beziehung vermuthen. Es lässt sich sogar annehmen, dass Wachs in Fett verwandelt werden könne; man kann demzufolge das Wachs als das Aldehyd der Stearinsäure betrachten, in welche letztere Säure es durch einfache Oxydation überzugehen fähig ist. Diese Ansicht über die chemische Natur des Wachses ist jedoch nicht begründet. Durch die vorstehenden Untersuchungen gelangen wir aber zur Kenntniss einer nicht weniger interessanten Beziehung zwischen beiden Substanzen.

Margarinsäure wurde in der neueren Zeit für die letzte Säure der Reihe $C_nH_nO_4$ gehalten, welche mit der Ameisensäure beginnt, die Essigsäure, die flüchtigen Säuren der Butter und die Säure des Wallraths umfasst. Das Aethal (Cetyloxydhydrat) war der letzte der dieser Reihe entsprechenden Alkohole. Unter den Säuren und Alkoholen des Wachses haben wir Substanzen, die sich an die erwähnte Reihe anschliessen und zu der Margarinsäure und dem Aethal in derselben einfachen Beziehung stehen, wie die Essigsäure und Baldriansäure zum Alkohol und zum Kartoffelfuselöl. Ein Zwischenglied, die kürzlich von Völcker in dem Oel der *Guilandina Moringa* entdeckte Säure, und fortgesetzte Untersuchungen über die zahlreiche Klasse von vegetabilischen Oelen und Wachsarten werden ohne Zweifel die erwähnte Reihe vervollständigen.

Ungeachtet der verschiedenen Eigenschaften dieser Substanzen finden wir ihre chemischen Analogien constant, und die

gegenseitige Beziehung zwischen der Säure, dem Alkohol und dem Kohlenwasserstoff ist dieselbe bei allen diesen Substanzen.

Direkte Versuche haben gezeigt, dass der Zucker in dem Körper der Bienen in Wachs verwandelt wird. Eine einfache Analyse beider Substanzen lehrt, dass Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältniss in beiden vorhanden sind und dass die Umwandelung durch eine einfache Desoxydation des Zuckers vor sich gehen kann. Auf welche Weise diese Umwandelung in den Bienen bewirkt wird, ist uns nicht bekannt. Die wahre Formel dieser Wachssubstanzen zeigt, dass sich unter ihnen mehrere befinden, welche mit den gewöhnlichen Produkten der Gährung die grösste Analogie zeigen. Es giebt eine Art der Gährung, bei welcher sich aus dem Zucker Buttersäure bildet; könnte es nicht auch eine andere geben, bei welcher Wachs als Produkt der Gährung auftritt?

So lange wir nicht die Natur der Gesammtmenge der Bestandtheile des Wachses kennen, so lange ist es unnütz, nach einem Gesetz der Umwandelung zu suchen. Das Wachs ist aber keine reine Substanz, sondern ein Gemenge von Körpern, die sich von einander durch ungefähr 3 p. C. Kohlenstoff unterscheiden. Die Analyse des ganzen Bienenwachses zeigte aber bei verschiedenen Proben, die ich untersuchte, keine Differenz in der Constitution. Dadurch wird es wahrscheinlich, dass die Einwirkung bestimmt ist und dass der Zucker in allen Fällen diese Menge Sauerstoff verliert, die zurückbleibenden Elemente aber in den verschiedenen Fällen auf verschiedene Weise gruppirt werden.

XLV.

Ueber die Atomgewichte des Cers, Lanthans und Didyms.

Von

C. Marignac.

(*Ann. de chim. et de phys. XXVII, 209.*)

Erste Abtheilung.

Anfänglich war es nur meine Absicht, die drei in dem Cerit enthaltenen Oxyde rein darzustellen. Die Schwierigkeit aber, diese drei Oxyde zu trennen, war so gross, dass die Arbeit mehr als ein Jahr an Zeit absorbirte. Ich glaubte deshalb, dass es nicht ohne Interesse sein würde, die so mühsam erhaltenen Produkte zur Bestimmung der Aequivalente dieser Metalle anzuwenden.

Das Ausziehen des Gemenges der in dem Cerit enthaltenen Oxyde bietet keine Schwierigkeit dar; ich empfehle deshalb folgende Methode als einfach und wenig zeitraubend, wenn diese Operation im Grossen ausgeführt werden soll. Das gepulverte Mineral wird in einer Porcellanschale mit Schwefelsäure zu einem dicken Brei angerührt. Beim Erhitzen des Gemenges findet eine lebhafte Reaction statt, die Masse erhitzt sich und wird weiss, ein Theil der Säure entweicht in weissen Dämpfen und nach einigen Minuten ist der Brei in ein weisses, trocknes Pulver verwandelt. Das Pulver wird in einen irdenen Tiegel gegeben, und derselbe bei einer Temperatur, die unter der Rothglühhitze liegt, erhitzt, die aber hinreichend ist, um den grössten Theil der überschüssigen Säure auszutreiben. Darauf lässt man erkalten und zertheilt das Pulver in kaltem Wasser, das man unter fortwährendem Umrühren und in kleinen Antheilen zusetzt, damit sich die Masse nicht erhitzt und das Pulver nicht zusammenbacke. Die schwefelsauren Salze lösen sich auf und hinterlassen einen Rückstand, der wesentlich aus Kieselerde besteht, welche durch Eisenoxyd roth gefärbt ist. Die Auflösung wird abfiltrirt und darauf bis zum Sieden erhitzt, wodurch der grösste Theil der schwefelsauren Salze des Cers, Lanthans und Didyms im Zustande grosser Reinheit ausgefällt wird. Wenn

man mit einigermassen beträchtlichen Quantitäten von Cerit arbeitet, so verlohnt es sich nicht der Mühe, den unangegriffenen Rückstand, oder die von dem durch Sieden ausgefällten Niederschlage abgegossenen Mutterlaugen weiter zu verarbeiten.

Nachdem dies geschehen ist, schreitet man zur Reinigung der schwefelsauren Salze und der Abscheidung der gemengten Oxyde nach einer der in den Lehrbüchern der Chemie angegebenen Methoden, die hier nicht wiederholt zu werden brauchen.

Hinsichtlich der Trennung der drei in dem Gemenge enthaltenen Oxyde, kann ich dem, was wir durch die schönen Arbeiten Mosanders gelernt haben, nichts hinzufügen. Alle Versuche, um schnellere und genauere Methoden aufzufinden, bleiben ohne Erfolg. Wenn auch das Verfahren Mosanders nicht zu einer analytischen Trennung dieser Oxyde führt, so erhält man doch vermittelst desselben zwei dieser Oxyde, das Cer- und das Lanthanoxyd vollkommen rein. Ich gebe nun einige Details hinsichtlich des von mir befolgten Ganges und beschränke mich vor der Hand auf das, was das Ceroxyd anbelangt.

Die Trennung des Ceroxydes ist weit leichter. Es ist bekannt, dass das Verfahren Mosanders darin besteht, das Gemenge der Oxyde in Salpetersäure aufzulösen, zur Trockne abzudampfen und den Rückstand zu glühen; derselbe wird darauf mit Salpetersäure behandelt, die mit der hundertfachen Menge Wasser verdünnt ist, wodurch Lanthan- und Didymoxyd aufgelöst wird. Diese Methode gelingt sehr gut und kann selbst zu einer ziemlich genauen analytischen Abscheidung des Ceroxydes dienen. Eine Vorsichtsmassregel nur ist für das Gelingen der Operation unerlässlich: sie besteht darin, die Gegenwart von Schwefelsäure zu vermeiden, die sich oft in den Oxyden findet, die aus den schwefelsauren Salzen durch Fällen derselben mit Kali oder Ammoniak erhalten worden sind; es ist deshalb rathsam, zu der Auflösung der salpetersauren Salze salpetersauren Baryt zu zusetzen, bis alle Schwefelsäure ansgefällt ist. Wenn man übrigens beabsichtigt, nur reines Ceroxyd zu erhalten und nicht sämmtliche Oxyde des Gemenges auszuziehen, so ist es gut, nach dem Behandeln der Oxyde mit sehr verdünnter Salpetersäure, den Rückstand mit concentrirter Säure zu digeriren, um die letzten Spuren von Lanthan und Didym, die sich nebst einer geringen Menge Ceroxyd auflösen, hinwegzunehmen. In

allen Fällen darf man sich mit dieser ersten Behandlung begnügen; das so erhaltene Ceroxyd muss aufgelöst, aus der Lösung durch kohlensaures oder oxalsaures Ammoniak gefällt, der Niederschlag gewaschen und geglüht werden, worauf er von Neuem mit Salpetersäure behandelt wird.

Wenn das Ceroxyd rein ist, so wird es nach dem Glühen in Säuren so schwer löslich, dass es in Salpetersäure und Salzsäure, selbst bei fortgesetztem Sieden, fast nicht wieder aufgelöst werden kann. Es muss deshalb mit concentrirter Schwefelsäure behandelt werden, wodurch es leicht in schwefelsaures Ceroxyd umgewandelt wird.

Die Nothwendigkeit, das so erhaltene Ceroxyd zur Wiederauflösung mit Schwefelsäure zu behandeln, brachte mich auf die Idee, dasselbe einer neuen Reinigungsmethode zu unterwerfen; ich führe dieselbe an, ohne behaupten zu wollen, dass sie nach den vorher angenommenen Reinigungsmethoden noch unerlässlich sei.

Das geglühte Oxyd verwandelt sich beim Behandeln mit Schwefelsäure in eine gelbe, aus schwefelsaurem Ceroxyd-oxydul bestehende Masse. Dieses schwefelsaure Salz löst sich bei Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure oder Salpetersäure leicht auf und bildet eine dunkelrothgelbe Flüssigkeit. Man lässt die Flüssigkeit absetzen, giesst das Klare ab und verdünnt dasselbe mit einer gewissen Menge Wasser, wodurch der grösste Theil des schwefelsauren Ceroxyd-oxyduls als gelbes, in Wasser fast unlösliches Pulver gefällt wird. Dieses Salz kann durch wiederholtes Waschen von den fremden, möglicherweise beigemengten Salzen befreit werden. Es lässt sich dann leicht in schwefelsaures Ceroxydul umwandeln, indem man das Salz mit Wasser Schwefelsäure und Salzsäure kocht, bis es entfärbt ist und kein Chlor mehr entwickelt, und darauf zur Trockne verdampft.

Reines schwefelsaures Ceroxydul ist vollkommen farblos; bei langsamer Verdampfung der Auflösung scheidet es sich leicht krystallinisch ab. Es löst sich leichter in kaltem als in warmem Wasser.

Durch die Analyse dieses Salzes suchte ich das Aequivalent des Cers zu bestimmen; um es vollkommen rein und von aller überschüssigen Säure frei zu haben, behandelte ich dasselbe auf folgende Weise. Das getrocknete Sulfat wurde in kaltem Was-

ser gelöst und die filtrirte Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, wodurch der grösste Theil des Salzes gefällt wurde; die überstehende Flüssigkeit wurde decantirt. Der Niederschlag wurde getrocknet ein Theil desselben zur Analyse bei Seite gesetzt, und der Rest in kaltem Wasser gelöst, von Neuem durch Sieden gefällt, und so fort. Ich erhielt auf diese Weise fünf Produkte auf einander folgender Krystallisationen, die immer mehr und mehr rein sein mussten, wenn es die Masse nicht schon aufänglich gewesen wäre. Diese Krystalle wurden zu folgenden analytischen Versuchen angewendet.

Die Analyse schwefelsaurer Salze beruht stets auf der Anwendung von Barytsalzen; ich fand mich veranlasst, vorher einige Versuche anzustellen, um über die Anwendung dieser Salze und über das Aequivalent des Baryums sicher zu sein.

Das Atomgewicht des Baryums ist uns durch die Versuche von Berzelius und von Pelouze bekannt. Der erstere Chemiker bestimmte dasselbe, indem er die Menge des Chlorsilbers ermittelte, die durch ein genau bekanntes Gewicht von Chlorbaryum gefällt wurde; er erhielt auf diese Weise die Zahlen 854,85 (indem er für das Chlor und das Silber die Zahlen 443,20 und 1349,01 annahm). Pelouze bestimmte das Atomgewicht des Baryums durch Anwendung der Methode der titrirten Flüssigkeiten; er bestimmte die Menge Silber, die erforderlich ist, um genau das Chlor aus einer bestimmten Menge von Chlorbaryum auszufällen, er erhielt auf diese Weise die Zahl 858,01. Der Unterschied der Resultate beider Versuche ist nicht bedeutend und wenn man das Mittel der von beiden Chemikern erhaltenen Zahlen annimmt, so kann man sicher sein, dass man sich nicht zu sehr von der Wahrheit entfernt.

Ich würde auch die Untersuchungen über diesen Gegenstand nicht angefangen haben, wenn ich nicht veranlasst worden wäre, den Grad der Reinheit des Chlorbaryums zu prüfen, das zur Analyse der schwefelsauren Salze angewendet werden sollte. Ich befolgte übrigens genau das von Pelouze angegebene Verfahren.

Das zu diesen Versuchen angewendete Chlorbaryum war auf folgende Weise gereinigt worden.

A. Käufliches Chlorbaryum in siedendem Wasser gelöst und aus der Lösung beim Erkalten herauskrystallisirt.

B. Dieses Salz wurde stark geglüht, in siedendem Wasser gelöst, durch die Lösung ein Strom Kohlensäuregas geleitet, dann filtrirt und zum Krystallisiren hingestellt.

C. Vorstehendes Salz wurde nach längere Zeit fortgesetztem Waschen mit Alkohol, von Neuem aufgelöst und durch Umkrystallisiren gereinigt.

D. Vorstehendes Salz wurde abermals mit Alkohol gewaschen.

Ich erhielt folgende Resultate:

	Silber.	Chlorbaryum.	Chlorür auf 100 Th. Silber.	Im Mittel.
A.	3,4445	3,3190	96,356	
	3,7480	3,6110	96,345	96,354
	6,3446	6,1140	96,362	
B.	4,3360	4,1780	96,356	96,354
	4,8390	4,6625	96,352	
C.	6,9200	6,6680	96,358	96,360
	5,6230	5,4185	96,363	
D.	5,8435	5,6300	96,346	
	8,5750	8,2650	96,384	
	4,8225	4,6470	96,361	96,367.
	6,8460	6,5980	96,377	

Die Prüfung dieser Resultate führt zu folgenden Zahlen:

1. Die beobachteten Abweichungen dieser verschiedenen Resultate sind weit grösser als die, welche man erhält, wenn man ähnliche Versuche mit Chlorkalium anstellt. Diess liegt ohne Zweifel daran, dass man das letztere Salz in geschmolzenen Stücken anwenden kann, was das Wägen sehr erleichtert, während eine gleiche Genauigkeit niemals beim Wägen eines gepulverten Salzes erreicht werden kann, das in einem Tiegel getrocknet werden muss.

2. Diese Abweichungen befinden sich aber innerhalb gewisser, nicht zu weiter Gränzen, so dass man der Anwendung der genannten Methode vertrauen darf. Sie überschreiten die Grenzen der Fehlerquellen nicht, die man immer beim Wägen pulverförmiger Körper, die in einem Tiegel enthalten sind, bemerkt; das Mittel der Resultate mehrerer Versuche muss daher der eigentlichen Zahl sehr nahe kommen. Dieses Factum war für die Fortsetzung meiner Untersuchungen von Wichtigkeit; da ich beabsichtigte, gewogene Mengen von Chlorbaryum anzuwenden, so musste ich jedenfalls wissen, ob dasselbe durch schwaches Glühen ohne Zersetzung getrocknet werden könnte.

Es is bekannt, dass Chlorbaryum nicht bis zum lebhaften Rothglühen erhitzt werden kann, ohne dass dasselbe Chlor verliert und eine alkalische Reaktion annimmt; bei niederer Temperatur nimmt das Chlorbaryum keine alkalische Reaktion an. Die Uebereinstimmung der obenerwähnten Resultate beweist aber noch besser, dass das Salz unzersetzt getrocknet werden kann.

3. Wenn man als Mittel die Resultate der beiden letzten Versuchsreihen, die mit mehrmals gereinigtem Chlorür angestellt wurden, annimmt, so findet man, dass hundert Theile Silber zu ihrer vollständigen Ausfällung 96,365 Th. Chlorbaryum bedürfen; daraus folgt für das Aequivalent dieses Salzes die Zahl 1299,97 und für das des Baryums die Zahl 856,77.

Diese Zahl ist so ziemlich das Mittel der von Berzelius und Pelouze erhaltenen Resultate; ich werde mich derselben deshalb in der vorliegenden Abhandlung bedienen.

Ich komme nun zu den Versuchen, die zur Aequivalentbestimmung des Cers aus dem schwefelsauren Salze, bestimmt waren. Man kann dieses Salz bei einer Temperatur, die weit unter der Rothglühhitze liegt, trocknen, bis sein Gewicht constant bleibt. Erst in der Rothglühhitze erleidet das Salz einen neuen Verlust, alsdann aber zersetzt es sich und kann sich nicht mehr in Wasser ohne Rückstand auflösen.

Ich versuchte anfänglich, das Salz auf die gewöhnliche Weise zu analysiren und die Schwefelsäure durch Chlorbaryum zu bestimmmen. Ich erhielt dabei folgende Resultate:

Schwefelsaures Ceroxyd.	Schwefelsaurer Baryt.		Im Mittel.
4,532	5,560	= 122,68 p. C.	122,40.
4,172	5,090	= 122,00 „	
13,514	16,556	= 122,51 „	

Daraus folgt für das Aequivalent des Cers die Zahl 590,2.

Diese Methode schien aber zwei Fehlerquellen in sich zu tragen, die allerdings in entgegengesetztem Sinne agiren und sich vielleicht bis zu einem gewissen Punkte compensiren, deren Einfluss aber nicht füglich bestimmt werden kann. Einerseits enthält der schwefelsaure Baryt stets Spuren von Ceroxyd, ungeachtet fortgesetzten Waschens war derselbe nach dem Glühen stets etwas gefärbt, wodurch die Gegenwart von Ceroxyd verrathen wurde. Andrerseits zeigt der schwefelsaure Baryt, der in reinem oder in angesäuertem Wasser fast unlöslich ist, eine

ziemlich merkliche Löslichkeit bei Gegenwart von Ceroxydsalzen, wie aus später zu beschreibenden Versuchen hervorgehen wird.

Ich entschied mich daher auch in diesem Falle für die zuerst von Gay-Lussac für die Silberprobe vorgeschlagene Methode. Es genügt in der That, ungefähr aequivalente Gewichte von schwefelsaurem Ceroxyd und Chlorbaryum abzuwägen, sie in einem Glase zu mischen, das durch Salzsäure angesäuertes Wasser enthält, und darauf durch Zusatz titrirter Lösungen derselben Salze die kleine Quantität zu bestimmen, die von dem einen oder dem anderen hinzugefügt werden muss, um eine vollständige Fällung zu bewirken.

Diese Methode gelingt aber keineswegs so gut, als bei den Silberproben. Der schwefelsaure Baryt setzt sich, ungeachtet seiner Schwere, nur ausserordentlich langsam ab, so dass man nach jedem Versuche das Gefäss vier und zwanzig Stunden lang ruhig hinstellen muss, ehe die Flüssigkeit vollkommen hell wird. Die Versuche können ferner nicht in demselben Gefässe angestellt werden, da die geringste Bewegung den Niederschlag wieder aufrühren würde; man muss vielmehr vermittelst einer Pipette, einen Theil der Flüssigkeit in ein helles Glas abgiessen, zu welcher man die titrirte Flüssigkeit setzt, und ein oder zwei Stunden lang warten, um sich zu überzeugen, ob eine Trübung erfolgt oder nicht, die erst nach einer gewissen Zeit erscheint, wenn der Sätttigungspunkt nahe ist; endlich giesst man die Flüssigkeit in das ursprüngliche Gefäss zurück. Dieser unangenehme Umstand erstreckt sich jedoch nur auf die Länge eines jeden Versuches; es ist aber noch ein anderer, der die Genauigkeit vermindert, derselbe bezieht sich auf die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts bei Gegenwart von Ceroxydsalzen.

Diese Löslichkeit ist so gross, dass während in einfach mit Chlorwasserstoffsäure angesäuertem Wssser, das einige Tropfen Schwefelsäure enthält, durch 4—6 Milligramme Chlorbaryum, eine merkliche Trübung in den das Cersalz enthaltenden Flüssigkeiten erzeugt wird, ich von dem Augenblicke an, wo auf Zusatz von Chlorbaryum keine Trübung mehr entstand, 40—60 Milligramme dieses Salzes zusetzen musste, damit schwefelsaures Ceroxyd in der Flüssigkeit eine merkliche Trübung bewirkte.

Daraus folgt, dass dieses Verfahren kein ganz genaues Resultat für das Aequivalent des schwefelsauren Ceroxydes geben

.hien mir aber weit vorzüglicher als das vorstehende .weil bei demselben zwei Grenzen stattfinden, zwischen .ie wirkliche Zahl begriffen sein muss. Man kennt .och mindestens die Grenze des Fehlers, den man bei .estimmung begehen kann, während, wenn man den .sauren Baryt bestimmt, der Fehler von der Löslichkeit .en herrührt, und dieser Fehler kann nicht abgeschätzt .n, da die Löslichkeit je nach dem Auswaschen variirt.

.iese Betrachtungen bewogen mich, den endlich eingeschla-n Weg zu betreten, die beiden Salze waren nach einander .ocknet, gewogen und in ein Gefäss gebracht worden, das gefähr 200 Grm. mit Salzsäure angesäuertes destillirtes Wasser nthielt. Ich gebrauchte die Vorsicht, stets etwas weniger Chlorbaryum zu nehmen, als zur Fällung nothwendig gewesen wäre. Wenn sich die Flüssigkeit geklärt hatte, decantirte ich einen Theil in ein Glas, und setzte zu demselben vermittelst einer titrirten Lösung 20 Milligramme Chlorbaryum, welche eine Trübung verursachten. Ich goss die Flüssigkeit in das ursprüngliche Gefäss zurück und liess die Flüssigkeit von Neuem absetzen. So fuhr ich fort, bis auf Zusatz von 20 Milligrammen Chlorbaryum keine Trübung mehr entstand; die Quantität des bis zu diesem Augenblick angewendeten Chlorbaryums gab mir die niedrigste Grenze. Darauf goss ich noch Probeflüssigkeit in das Gefäss und setzte noch 40 Milligramme Chlorbaryum hinzu, so dass die Gesammtmenge 60 Milligramme über der niedrigsten Grenze betragen musste.

Als die Flüssigkeit sich geklärt hatte, probirte ich dieselbe durch Zusatz einer Lösung von 18,3 Milligramm schwefelsaurem Ceroxyd (20 Milligrammen Chlorbaryum entsprechend). Bei allen diesen Versuchen erhielt ich stets eine bemerkbare Trübung, wodurch ein Ueberschuss an Chlor nachgewiesen wurde. Die Probeflüssigkeit wurde in das Gefäss zurückgegossen und nachdem sie sich von Neuem geklärt hatte, versuchte ich, ob sie sich durch Zusatz von 18,5 Milligrammen schwefelsaurem Ceroxyd trübe. Dies war in der That der Fall, jedoch nur bisweilen; ich konnte deshalb die äusserste Grenze des Gewichtes des Chlorbaryums um 20 Milligramme vermindern.

Ich führe nun die nach dieser Methode erhaltenen Res-tate an.

Bei jedem Versuche gebe ich an:

1. Das Gewicht des schwefelsauren Ceroxydes.

2. Das Minimum des Gewichtes des Chlorbaryums, d. h. des grössten Gewichtes, in dessen Gegenwart durch Zusatz dieses Salzes noch eine Trübung bemerkt werden konnte.

3. Das Maximum des Gewichtes des Chlorbaryums, d. h. des geringsten Gewichtes, in dessen Gegenwart durch Zusatz von schwefelsaurem Ceroxyd eine Trübung constatirt werden konnte.

Das erste entspricht augenscheinlich einem Ueberschusse an schwefelsaurem Salze, das zweite überschüssigem Chlorbaryum.

4 und 5. Die je nach den beiden vorstehenden Gewichten berechneten Zahlen für das Aequivalent des schwefelsauren Ceroxydes müssen und zwar das erste der äussersten, und das zweite der engsten Grenze der wirklichen Zahl entsprechen.

6. Das Mittel dieser beiden Grenzen muss der wahren Zahl ziemlich nahe liegen.

Diese Versuche sind in vier Reihen A, B, C und D eingetheilt worden, je nachdem sie mit schwefelsaurem Ceroxyd der zweiten, dritten, vierten oder fünften Krystallisation angestellt worden sind. Das Salz der ersten war zur Bestimmung des schwefelsauren Baryts angewendet worden.

	Schwefels. Ceroxyd.	Chlorbaryum.		Aequiv. d. schwefels. Ceroxydes.		
		Minim.	Maxim.	Maxim.	Minim.	Mittel.
A.	11,014	11,990	12,050	1196,3	1188,2	1192,2
	13,194	14,365	14,425	1194,0	1189,0	1191,5
B.	13,961	15,225	15,285	1192,0	1187,4	1189,7
	12,627	13,761	13,821	1192,0	1187,7	1190,2
	11,915	12,970	13,030	1194,3	1188,7	1191,3
C.	14,888	16,223	16,283	1193,0	1188,6	1190,8
	14,113	15,383	15,423	1192,7	1189,5	1191,1
D.	13,111	14,270	14,330	1194,4	1189,4	1191,9
	13,970	15,223	15,283	1193,0	1188,3	1190,6.

Die Salze der drei letzten Krystallisationen geben fast gleiche Resultate; wir können deshalb aus den sieben letzten Versuchen das Mittel nehmen. Auf diese Weise finden wir, dass das Aequivalent des schwefelsauren Ceroxyds zwischen den Zahlen 1193,1 und 1188,5 liegt, erstere Zahl ist aber nothwendigerweise zu hoch und letztere zu niedrig. Allerdings lässt sich nicht bestimmen, ob die wirkliche Zahl von beiden Endpunkten

gleichweit entfernt liegt, wenn man aber das Mittel nimmt, so begeht man sicher keinen grossen Fehler. Man erhält so die Zahl 1190,8.

Die Zahl 590,8 drückt folglich das Aequivalent des Cers mit der grössten Wahrscheinlichkeit aus; ich glaube, dass diese Zahl sich um zwei Einheiten von der wirklichen entfernt.

Diese Zahl ist etwas höher, als die von den meisten anderen Chemiken, die sich mit diesem Gegenstande beschäftigten, erhaltene. Beringer nahm die Zahl 576,97, Rammelsberg 572,8 und Hermann 575 an.

Ich beendige diese Abhandlung mit Anführung der Resultate, die ich für die Zusammensetzung zweier Cerprodukte erhalten habe und während dieser Untersuchung zu prüfen Gelegenheit hatte.

Das erste ist das basisch-schwefelsaure Ceroxydoxydul, das sich in Gestalt eines gelben, in Wasser fast ganz unlöslichen Pulvers ausscheidet, wenn man eine saure Lösung von schwefelsaurem Ceroxyduloxyd mit Wasser verdünnt. Diese Unlöslichkeit wurde benutzt, wie ich oben angegeben habe, um es von den anhängenden fremden Salzen zu reinigen.

Ich analysirte das bei 100° getrocknete Salz. Dasselbe wurde mit Hülfe von Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Schwefelsäure durch Chlorbaryum niedergeschlagen und als schwefelsaurer Baryt bestimmt; der überschüssige Baryt wurde darauf durch einige Tropfen Schwefelsäure entfernt und das Cer durch oxalsaures Ammoniak gefällt, nachdem die Flüssigkeit vorher mit Ammoniak neutralisirt worden war.

Das Wasser wurde bestimmt, indem das Salz über der Lampe so lange erhitzt wurde, bis das Gewicht desselben constant blieb. Die Bestimmung der Schwefelsäure wurde mit dem Produkt des Glühens wiederholt, um sich zu vergewissern, dass nur das Wasser allein ausgetrieben worden war.

Auf diese Weise erhielt ich auf 100 Theile des bei 100° getrockneten Salzes:

Wasser	10,34	10,10	—	Im Mittel	10,22
Schwefelsäure	26,17	26,09	26,03	Im Mittel	26,10
Ceroxydoxydul, durch Verlust gefunden					63,68
					100,00.

Das Gewicht, das durch Glühen des oxalsauren Salzes er-

haltenen Oxyds betrug 64,36 p. C.; die Uebereinstimmung mit der durch Differenz gefundenen Zahl 63,68 ist hinreichend, um zu beweisen, dass alles Wasser durch das Glühen des Salzes ausgetrieben worden ist. Die Differenz dieser Zahlen muss einer Ueberoxydation des Oxydes zugeschrieben werden.

Um den Grad der Oxydation des Cers in dem basisch-schwefelsauren Salze zu bestimmen, kann man wie bei einer Braunsteinprobe verfahren. Ich wendete die Methode an, welche darin besteht, ein bekanntes Gewicht von Eisen in Chlorwasserstoffsäure zu lösen, das zu versuchende Salz hinzuzusetzen und darauf vermittelst einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali zu bestimmen, wie viel Eisen zu oxydiren bleibt. Die Differenz zwischen diesem Gewichte und demjenigen des angewendeten Eisens, giebt das Gewicht dieses Metalles an, das das zu analysirende Salz vom Zustande des Oxyduls in Oxyd verwandeln kann, und ferner das Gewicht des Sauerstoffs, welchen das Salz abgeben musste, um von dem Oxyd zu Oxydul reducirt zu werden. Zwei nach diesem Verfahren angestellte Versuche gaben 2,54 und 2,46 p. C., d. h. im Mittel 2,50 p. C. Sauerstoff. Diese Menge Sauerstoff entspricht 37,03 p. C. Ceroxyd $\overset{\cdots}{\bar{\mathrm{C}}\mathrm{e}}$, welche für das Ceroxydul 34,53 p. C. betragen.

Stellt man alle diese Resultate zusammen, so findet man, dass die Zusammensetzung des basisch-schwefelsauren Ceroxydoxyduls durch die Formel:

$$\dot{\mathrm{C}}\mathrm{e}_3\overset{\cdots}{\bar{\mathrm{C}}\mathrm{e}}_2\dddot{\mathrm{S}}_4 + 7\dot{\mathrm{H}}$$

ausgedrückt wird.

	Berechnet.	Gefunden.	
3CeO	2071,8	26,49	—
$2Ce_2O_3$	2962,4	37,87	37,03
$4SO_3$	2000,0	25,57	26,10
7HO	785,5	10,07	10,22
	7821,7	100,00.	

Ich suchte ferner den Grad der Oxydation des Ceroxyds, wie man es nach dem Glühen des salpetersauren Salzes erhält, zu bestimmen. Es ist leicht zu bemerken, dass man das Oxyd auf diese Weise nicht constant erhält, denn das Gewicht desselben variirt nach jeder Wägung. Diese Variationen sind aber im Allgemeinen nicht sehr bedeutend, auch wollte ich nur bestimmen, ob das auf diese Weise dargestellte Oxyd sich in der

Zusammensetzung dem Sesquioxyd nähert. Die Bestimmung des Sauerstoffs geht genau auf dieselbe Weise vor sich, wie bei dem oben erwähnten basisch-schwefelsauren Salze. Obgleich das geglühte Oxyd in Chlorwasserstoffsäure fast unlöslich ist, so löst es sich doch in dieser Säure, wenn es als feines Pulver mit Eisenchlorür zusammen gekocht wird.

Drei Produkte verschiedener Darstellungsarten gaben folgende Resultate:

Durch Differenz gefundenes Ceroxydul	96,81	96,25	96,17
Ueberschüssiger Sauerstoff	3,19	3,75	3,83
	100,00	100,00	100,90

oder berechnet man den überschüssigen Antheil des Sauerstoffs für ein Aequivalent Ceroxydul: 22,73; 26,92 und 27,55. Man erreicht also keineswegs das Sesquioxyd, für welches der Sauerstoffgehalt gleich 50 sein würde.

Diese Resultate zeigen, dass dieses Oxyd nicht zu einer genauen Bestimmung des Cers angewendet werden kann. Da die Abweichungen aber nicht sehr beträchtlich sind, so kann man sich doch dieses Oxydes bei der Analyse von Mineralien bedienen, in welcher das Cer in geringer Menge vorkommt und wobei keine absolute Genauigkeit erforderlich ist. Alsdann kann man approximativ annehmen, dass 100 Theile geglühtes Oxyd 96,5 Th. Oxydul entsprechen.

Es ist zu bemerken, dass die grössere Menge Sauerstoff, die ich bei dem geglühten Oxyde erhielt, sich sehr derjenigen nähert, die in dem Gemenge der Oxyde enthalten ist und dem oben erwähnten basisch-schwefelsauren Salze zur Base dient. Die Verbindung $\dot{C}e_3\dddot{\overline{C}e}_2$ entspricht in der That 28,59, d. h. 3,97 p. C. überschüssigem Sauerstoff.

Zweite Abtheilung.

In der ersten Abtheilung dieser Abhandlung gab ich an, dass man das Ceroxyd aus dem Gemenge der aus dem Cerit abgeschiedenen Oxyde erhalten können, wenn man dieses Mineral zuerst mit sehr verdünnter Salpetersäure und dann mit stärkerer behandelt, wodurch die letzten Spuren von Lanthan und Didym entfernt werden. Bei Befolgung eines ähnlichen Ganges erhält man auch die Oxyde der beiden letzteren Metalle cerfrei, indem man die sehr verdünnte salpetersaure Lösung zur Trockne

verdampft, den Rückstand glüht und denselben von Neuem mit Salpetersäure behandelt, die mindestens mit der 200fachen Menge von Wasser verdünnt worden ist.

Die Trennung dieser beiden Oxyde bietet aber noch eine andere Schwierigkeit dar. Es ist bekannt, dass das von Mosander aufgestellte Verfahren zur Trennung dieser beiden Metalle auf der verschiedenen Löslichkeit der schwefelsauren Salze dieser Oxyde bei verschiedenen Temperaturen beruht. Beide sind in Wasser von 5—6° sehr löslich und werden bei höherer Temperatur zum grössten Theile ausgeschieden. Das schwefelsaure Lanthanoxyd fällt aber schon aus einer concentrirten Lösung bei einer Temperatur unter 30° nieder, während das schwefelsaure Didymoxyd alsdann fast gänzlich in der Flüssigkeit gelöst bleibt und sich erst unter dem Einflusse einer weit höheren Temperatur abscheidet. Vermöge dieser Eigenschaft ist man im Stande mit der Zeit vollkommen reines schwefelsaures Lanthanoxyd zu erhalten, vorausgesetzt, dass man mit einer hinlänglichen Menge des Salzes operirt, um diese Operation öfters wiederholen zu können.

Nachdem man die Oxyde in schwefelsaure Salze verwandelt hat, muss man dieselben bis zum Dunkelrothglühen erhitzen, den Rückstand pulvern, denselben nach und nach in die fünf- bis sechsfache Menge Wasser bringen, die Flüssigkeit fortwährend umrühren und letztere in Wasser unter 0° tauchen, damit eine Erhöhung der Temperatur vermieden werde. Die Lösung wird darauf filtrirt und dann einige Stunden lang bei einer Temperatur von 30—35° sich selbst überlassen. Das schwefelsaure Lanthanoxyd scheidet sich in kleinen farblosen Prismen ab, während die vom schwefelsauren Didymoxyd rosenroth gefärbte Flüssigkeit darüber stehen bleibt. Die Flüssigkeit wird abgegossen, die Krystalle werden auf einem Trichter mit etwas Wasser gewaschen, darauf von Neuem geglüht und die Operation von Neuem begonnen. Es versteht sich von selbst, dass nach jeder neuen Operation schwefelsaures Lanthanoxyd in der Flüssigkeit und in den Waschwässern zurückbleibt, so dass das Gewicht des Produktes in dem Masse abnimmt, als seine Reinheit zunimmt. Bei den ersten Malen zeigt die aus schwefelsaurem Lanthanoxyd bestehende Krystallmasse noch einen röthlichen Schein, später erscheint sie farblos. Dampft man die Lösung,

aus welcher sich die weissen Krystalle ausgeschieden haben, zur Trockne ab, so bleibt ein rosenroth gefärbter Rückstand zurück woraus die Gegenwart einer geringen Menge von schwefelsaurem Didymoxyd hervorgeht. Dieselbe Operation muss so lange fortgesetzt werden, bis der Rückstand des Abdampfens der Flüssigkeit farblos erscheint. Ist man so weit gekommen, so kann man von der Reinheit des schwefelsauren Lanthanoxydes überzeugt sein; ich habe mindestens nachgewiesen, dass in diesem Augenblicke das zuerst ausgeschiedene Salz und das durch Abdampfen bis zur Trockne erhaltene, genau dasselbe Ansehn haben und dieselbe Aequivalentzahl liefern.

Die Reinigung des schwefelsauren Lanthanoxydes kann also nach diesem Verfahren vollständig geschehen; sie erfordert nur Geduld und eine hinlängliche Menge Substanz. Leider lässt sich dasselbe nicht auch von dem in der Lösung gebliebenen schwefelsaurem Didymoxyd sagen. Wird diese Lösung bei 40—50° vorsichtig abgedampft, so erhält man ziemlich grosse, lebhaft rothe Krystalle von schwefelsaurem Didymoxyd, die mit einer grossen Menge kleiner, hellrother gemischt sind, welche wahrscheinlich zum Theil aus schwefelsaurem Lanthanoxyd bestehen. Die durch ihre Form und ihre Farbe am besten characterisirten Krystalle müssen sorgfältig ausgesucht und die Trennung durch Umkrystallisiren vielmals wiederholt werden. Hierbei sind ebenfalls Geduld und hinlängliches Material wesentliche Bedingungen.

Durch jede neue Krystallisation erhält man ein reineres Produkt; leider giebt es kein Mittel, die Reinheit zu constatiren.

Ich versuchte vergeblich eine grosse Anzahl von Reagentien, sowohl mit den gemengten Oxyden, als auch mit einem jeden der getrennten Oxyde für sich; ich fand aber keine Reaktion, durch welche ich eine genauere oder mindestens schnellere Methode der Trennung, als nach dem oben angegebenen Verfahren, hätte bewirken können.

Ich führe jedoch zwei Verfahren an, die ohne eine auch nur annähernde Trennung der beiden Oxyde zu bewirken, mir jedoch nützlich bei der Behandlung des Gemenges zu seih schienen, wenn die relativen Verhältnisse derartig sind, dass

die Krystallisation der schwefelsauren Salze kein Resultat giebt.

Wenn man diese schwefelsauren Salze in Oxyde verwandelt, sei es nun, dass man dieselben zu wiederholten Malen durch kohlensaures Natron in der Siedehitze fällt, oder sei es auf irgend eine andere Weise, und diese Oxyde nach starkem Glühen lange Zeit bei gewöhnlicher Temperatur mit einer grossen Menge Wasser znsammenbringt, das mit einer zur Auflösung der Oxyde nicht hinreichenden Menge Salpetersäure angesäuert worden ist, so erhält man eine sehr wenig gefärbte, an Lanthanoxyd reiche Lösung, während der später in Salpetersäure gelöste Rükstand eine gefärbtere, folglich an Didymoxyd reichere Lösung giebt.

Ein anderes Verfahren gründet sich auf einen kleinen Unterschied in der Löslichkeit der oxalsauren Salze. Beide sind in Wasser unlöslich, und in verdünnten Säuren so wenig löslich, dass män diese Oxyde aus ihren neutralen Lösungen fast vollständig durch Zusatz von Oxalsäure fällen kann. Wenn man die so gefällten oxalsauren Salze mit einer grossen Menge Chlorwasserstoffsäure, die mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, digerirt, so lösen sie sich vollständig auf und werden durch Abdampfen der Flüssigkeit aufs Neue gefällt; man bemerkt aber, dass der zuerst entstandene Niederschlag mehr rosenroth als der zuletzt entstandene ist, so dass man durch Fractioniren ein an Didymoxyd reiches Gemenge und ein an Lanthanoxyd reiches erhalten kann.

Beide Verfahren bewirken keineswegs selbst eine approximative Trennung; ich benutzte sie nur, um ein an Didymoxyd reiches Gemenge zu erhalten, das durch Umwandelung in schwefelsaures Salz und Umkrystallisiren gereinigt werden könne.

Reines schwefelsaures Lanthanoxyd ist vollkommen farblos und krystallisirt meistens in kleinen, nadelförmigen kurzen Säulen. Durch freiwilliges Verdampfen lassen sich aber grössere, bestimmbare Krystalle erhalten. Sie bestehen aus Hexaëdern, die in eine sechsseitige Pyramide endigen, ähnlich dem Quarz. Die geringe Grösse erschwert das Messen, alle meine Beobachtungen stimmen aber darin überein, dass der Winkel des Prismas nicht 120° sondern nur 119° 30′ ist. Dieses Salz ent-

hält aber so wie das schwefelsaure Ceroxyd drei Aequivalente Krystallwasser.

Schwefelsaures Didymoxyd ist von dunkel-rosenrother Farbe. Es krystallisirt leicht in glänzenden und zuweilen ziemlich grossen Krystallen. Seine Krystallform gehört schiefen rhomboëdrischen Säulen an, dieses Salz enthält eben so wie die beiden vorhergehenden drei Aequivalente Wasser. Es ist bemerkenswerth, dass die schwefelsauren Salze dieser drei Oxyde, ungeachtet der grossen Analogie aller ihrer Eigenschaften und des nämlichen Verhältnisses des Krystallwassers, nicht isomorph sind. Die des Cers und Lanthans gehören allerdings demselben Systeme, der geraden rhombischen Säule an, ihre Winkel gestatten aber keine Annäherung.

Ich komme nun zur Bestimmung der Aequivalente dieser beiden Salze.

Atomgewicht des Lanthans. Hinsichtlich der Analyse des schwefelsauren Lanthanoxydes befolgte ich dieselbe Methode, die ich für die Analyse des Ceroxydsalzes angewendet habe. Diese Methode beruht auf der gegenseitigen Fällung dieses Salzes und des Chlorbaryums und auf der Anwendung titrirter Flüssigkeiten. Dieselben Schwierigkeiten finden sich auch bei dem schwefelsauren Lanthanoxyd; die erhaltenen Resultate scheinen selbst in diesem Falle eine grössere Ungewissheit anzuzeigen. Es findet nicht nur eine grössere Differenz zwischen den beiden Gemengen statt, zwischen welchen die wirkliche Aequivalentenzahl liegen muss, sondern ich erhielt auch keine vollkommen constanten Resultate bei mehreren auf einander folgenden Versuchen, selbst wenn ich mit einem Produkte derselben Darstellungsart operirte. Ich erhielt folgende Zahlen:

	Schwefelsaures Lanthanoxyd.	Chlorbaryum. Minim.	Maxim.	Aequivalent des schwefelsauren Lanthanoxyds. Maxim.	Minim.	Mittel.
1.	11,644	12,765	12,825	1185,8	1180,3	1183,0
2.	12,035	13,195	13,265	1185,7	1179,4	1182,5
3.	10,690	11,669	11,749	1190,9	1182,8	1186,8
4.	12,750	13,920	14,000	1190,7	1183,9	1187,3
5.	10,757	11,734	11,814	1191,8	1183,7	1188,7
6.	12,672	13,813	13,893	1192,6	1185,8	1189,2
7.	9,246	10,080	10,160	1192,4	1184,3	1188,3
8.	10,292	11,204	11,264	1194,2	1187,8	1191,0
9.	10,192	11,111	11,171	1192,5	1186,1	1189,3.

Einige dieser Resultate entfernen sich so fern vom Mittel, dass wohl irgend ein Fehler stattgefunden haben muss; deshalb muss man, um das Mittel zu berechnen, die Versuche 1, 2 u. 8 unberücksichtigt lassen. Auf diese Weise erhält man als Mittel die Zahl 1188,3.

Ich versuchte dieses Resultat zu controliren, indem ich ein Verfahren anwendete, das mir ziemlich genau zu sein schien und unter verschiedenen Umständen angewendet werden konnte.

Ich trocknete und wog ungefähr aequivalente Mengen von schwefelsaurem Lanthanoxyd und Chlorbaryum ab, so aber, dass von letzterem ein geringer Ueberschuss vorhanden war; darauf bediente ich mich der Auflösung dieses Chlorürs, um die Säure aus dem ersteren Salze auszufällen und befolgte in allen Stücken die bei der Schwefelsäurebestimmung nöthigen Vorsichtsmassregeln. Nachdem dies geschehen, mengte ich die abfiltrirte Flüssigkeit mit allen Waschwässern, concentrirte dieses Gemisch durch Abdampfen und fällte aus derselben durch einige Tropfen Schwefelsäure den Baryt, der in der Flüssigkeit im Ueberschusse vorhanden war. Der auf diese Weise erhaltene schwefelsaure Baryt wurde sorgfältig gewaschen und getrocknet.

Da das Gewicht des angewendeten Chlorbaryums bekannt war, so lässt sich daraus die entsprechende Menge schwefelsauren Baryts berechnen; zieht man das Gewicht des bei der zweiten Fällung erhaltenen schwefelsauren Baryts ab, so drückt die Differenz das Gewicht desjenigen aus, der durch das Gemenge der beiden Salzlösungen hätte gefällt werden sollen. Wenn man dieses Gewicht mit dem des durch directen Versuch gefundenen vergleicht, so findet man dasselbe stets zu hoch,

wie lange man auch das Auswaschen fortgesetzt hatte. Man kann sich leicht überzeugen, dass dieser schwefelsaure Baryt eine beträchtliche Menge Lanthan enthält, wenn man denselben nach dem Glühen mit Chlorwasserstoffsäure behandelt. Der aus dieser Beimengung entstehende Irrthum muss mindestens dem Gewichte des erhaltenen schwefelsauren Baryts proportional sein.

Zwei nach dieser Methode angestellte Versuche gaben folgende Resultate:

Schwefelsaures Lanthanoxyd.	Chlorbaryum.	Schwefels. Baryt. 1. Niederschlag.	Schwefels. Baryt. 2. Niederschlag.	Theorie	Aequivalent des schwefels. Lanthans.
4,346	4,758	5,364	0,115	5,329	1187,4
4,733	5,178	5,848	0,147	5,803	1188,3.

Stellt man diese Resultate mit den nach der anderen Methode erhaltenen zusammen, mit denen sie gut übereinstimmen, so ergiebt sich daraus die Zahl 588, welche ziemlich nahe das Aequivalent des Lanthans ausdrückt.

Die bis jetzt angestellten Aequivalentsbestimmungen zeigen grosse Verschiedenheiten, so hat

Choubine die Zahl	451,88	
Rammelsberg	554,88	
Mosander	580	
Hermann	600	angenommen.

Meine Zahl nähert sich am meisten der Mosanders. Hermann, welcher die Existenz des Didyms läugnet, hat diesen Körper nicht vom Lanthan getrennt und musste deshalb ein zu hohes Atomgewicht erhalten.

Atomgewicht des Didyms. Wie ich schon angegeben habe, gelang es mir nicht, eine Methode ausfindig zu machen, durch welche ich die Gegenwart oder Abwesenheit des Lanthans in dem schwefelsauren Didymoxyd hätte nachweisen können. Ich begnüge mich deshalb, die Resultate der Aequivalentsbestimmung dieses Salzes anzuführen, die ich mit verschiedenen Proben anstellte.

Schwefels. Didymoxyd.	Chlorbaryum.	Schwefels. Baryt. 1. Niederschlag.	Schwefels. Baryt. 2. Niederschlag.	Berechnet.	Aequivalent des schwefelsauren Didyms.
3,633	3,902	4,412	0,084	4,373	1210,4
4,862	4,227	4,679	0,075	4,662	1206,9
3,330	3,552	4,027	0,088	3,980	1218,7
1,386	1,477	1,681	0,014	1,655	1219,9.

Da sich nicht erwarten lässt, dass durch das Umkrystallisiren jede Spur von Lanthan ausgeschieden worden sei, und da nothwendigerweise durch die Gegenwart dieses Metalles das Aequivalent des Didyms verringert werden muss, so können die vorstehenden Zahlen nur die engste Grenze des Aequivalentes angeben; die letzten Resultate, als die höchsten, müssen der Wahrheit am nächsten kommen.

Daraus lässt sich der Schluss ziehen, dass das Aequivalent des Didyms mindestens 620, vielleicht auch noch höher ist; jedoch ist es nicht wahrscheinlich, dass es diese Zahl weit übersteige.

XLVI.
Ueber die Absorption der Salze durch Kohle.

Von

Esprit.

(Journ. de Pharm. et de Chim. XVI, 192.)

Eine Eigenthümlichkeit der Kohle besteht darin, dass gewisse metallische Substanzen aus ihrer wässrigen Lösung gefällt werden, wenn man dieselben mit Beinschwarz zusammenbringt. Diese merkwürdige Eigenschaft, deren Entdeckung man gewöhnlich Payen zuschreibt, ist zuerst von Schaub beobachtet worden.

Später machte Payen bekannt, dass Kohle Kalk und Kalksalze aus der wässrigen Lösung aufnimmt.

Einige Jahre nachher bestätigte Dubrunfaut die Beobachtungen Payens; er ging aber noch weiter und stellte es als allgemeines Princip auf, dass die Kohle die Alkalien sättige und sich mit denselben verbinde; sie verbinde sich aber auch mit den Kalksalzen, die sich in dem Runkelrübensafte nach dem Klären in Lösung befinden. Graham, Warrington und Garrod in England, Chevallier und Girardin in Frankreich

und Weppen in Deutschland erweiterten die Kenntnisse über die Eigenschaften der Kohle.

Graham, dessen Untersuchungen im Jahre 1829 anfingen, studirte hauptsächlich die Einwirkung der Kohle auf essigsaures und salpetersaures Bleioxyd, arsenige Säure, salpetersaures Silberoxyd, schwefelsaures Kupferoxyd und schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak, in Kali gelöstes Bleioxydhydrat, Jodlösung, unterchlorigsaures Natron, Chlorkalk, Chlorwasser u. s. w. Er machte bekannt, dass arsenige Säure und schwefelsaures Kupferoxyd niemals aus ihren Lösungen durch Kohle gefällt werden konnten. Das Gegentheil fand statt bei allen anderen Salzen.

Später zeigte Lassaigne, dass, wenn Kohle mit Jodstärke oder mit einer Jodlösung zusammen gebracht wird, sich das Jod mit der Kohle verbindet.

Dupasquier wies nach, dass selbst vegetabilische Kohle energisch und in beträchtlicher Menge Schwefelalkalien absorbirt.

Ich stellte diesen Versuch vergleichungsweise mit vegetabilischer und thierischer Kohle an und fand, dass ungefähr drei und ein halber Theil der ersten einem Theile der letzten an Wirksamkeit gleichkommen.

Im Jahre 1845 veröffentlichte Chevallier in den *Annales d'Hygiène* eine Abhandlung über die Einwirkung der Kohle auf Flüssigkeiten, welche Metallsalze gelöst enthalten; er wies in dieser Abhandlung nach, dass essigsaures und salpetersaures Bleioxyd in Wasser, Wein oder Essig gelöst, aus dieser Lösung vermittelst Kohle entfernt werden können, gleichgültig, ob man dabei Wärme anwendet oder nicht. Chevallier glaubte in dieser Eigenschaft ein leichtes und bequemes Mittel gefunden zu haben, dem Orangenblüthenwasser, das in schlecht verzinnten bleiernen Gefässen aufbewahrt worden war, die darin gelösten Bleisalze zu entziehen, ohne dass das Wasser merklich von seinem Geruch einbüsse. Die darauf bezüglichen Untersuchungen bestätigten seine Annahme. Chevallier macht dabei die sehr richtige Bemerkung, dass diese Eigenschaft der Kohle, sich mit Metalloxyden zu verbinden, bei gerichtlichen Untersuchungen oft Irrthümer veranlassen konnte. Er sagt: häufig geben die Chemiker an, dass Flüssigkeiten, die auf Metallsalze geprüft wer-

den sollen, durch Kohle entfärbt werden müssen, obgleich die Metallsalze von der Kohle aufgenommen werden.

Girardin hat sich ebenfalls mit diesem Gegenstande beschäftigt und gefunden, dass nicht nur die meisten Salze, sondern auch die meisten in Flüssigkeiten gelösten, mineralischen Substanzen von der Thierkohle aufgenommen werden; er benutzte diese Eigenschaft der Kohle, um dem Wasser in neugebauten Cisternen den eigenthümlichen unangenehmen Geschmack zu nehmen. Bekanntlich benutzt man, um das Filtriren des Wassers zu umgehen, grosse Wasserbehälter, die mittelst Kalk, Mörtel oder Cement gemauert und gewöhnlich mit hydraulischem Kalke überzogen sind; daher kommt es nicht selten vor, dass in der ersten Zeit das in den Cisternen befindliche Wasser mit Kalk gesättigt ist und sich deshalb zum gewöhnlichen Gebrauche nicht eignet.

Es bliebe mir nur noch übrig, die Versuche von Garrod und von Weppen zu erwähnen; die von diesen beiden Chemikern erhaltenen Resultate stimmen aber so wenig überein und weichen so sehr von denen Graham's ab, dass es unvermeidlich schien, diese Versuche und zwar auf verschiedene Weise zu wiederholen.

Alle meine Versuche wurden mit drei wohl unterschiedenen Arten von Kohle angestellt:

1) mit Thierkohle, die vom kohlensauren Kalke befreit worden war, aber noch phosphorsauren Kalk enthielt;

2) mit Thierkohle, die mit Chlorwasserstoffsäure und destillirtem Wasser gewaschen worden war, bis die Waschwässer weder durch oxalsaures Ammoniak noch durch salpetersaures Silberoxyd getrübt wurden, und eine gewisse Menge dieser Kohle, in einem Platintiegel geglüht, nur eine Spur von Kieselsäure hinterliess;

3) mit Blutkohle, die zweimal mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Kali geglüht worden, und darauf mit destillirtem Wasser gewaschen worden war, bis keine Spur von Cyanür mehr zu entdecken war.

Ich versuchte die Wirkung dieser drei Kohlen auf drei verschiedene Weisen:

1) indem ich eine bestimmte Menge Kohle mit einer gewissen Menge Salzlösung sich selbst überliess;

2) indem ich eine bekannte Menge Kohle mit einer Salzlösung sieden liess;

3) indem ich die Metalllösung durch eine Kohlenschicht leitete, die sich in einem Verdrängungsapparate befand.

Von allen diesen Methoden schien mir die letzte die vortheilhafteste zu sein; nur war dieselbe ein wenig lang und umständlich. Um ein genügendes Resultat zu erlangen, musste das Filtriren langsam vor sich gehen, ausserdem war die Berührung mit der Kohle nicht innig genug und die Flüssigkeit lief unzersetzt ab.

Das zweite Verhalten ist jedenfalls schneller; es schien mir aber dabei die Anwendung einer grösseren Menge Kohle für dieselbe Quantität Salz erforderlich. Ausserdem ist zu fürchten, dass man mit diesem Verfahren nichts als eine einfache Reduktionserscheinung erreicht, wie schon von Lazowski zu Montpellier beobachtet wurde; denn wirft man in eine Metalllösung ein Stück glühende Kohle, die völlig aschenfrei ist, so ist in demselben Augenblick oder kurze Zeit nachher das Metallsalz reducirt und das Metall setzt sich auf der Kohle mit seinem gewöhnlichen Glanze ab.

Die Metalllösungen, mit welchen ich operirte sind folgende:

Essigsaures, schwefelsaures und salpetersaures Kupferoxyd;

Essigsaures, schwefelsaures Zinkoxyd, Chlorzink, in Ammoniak gelöstes Zinkoxyd;

essigsaures und salpetersaures Bleioxyd;

essigsaures und schwefelsaures Eisenoxydul;

salpetersaures, schwefelsaures Silberoxyd, in Ammoniak gelöstes Chlorsilber;

Quecksilberchlorid;

salpetersaures Kobaltoxydul;

schwefelsaures Kadmiumoxyd;

arsenige Säure;

salpetersaurer Baryt, Chlorbaryum;

schwefelsaures Natron, Kali und Talkerde.

Mit Ausnahme der schwefelsauren Salze der Alkalien, des salpetersauren Kupferoxydes und der arsenigen Säure, die nur in geringer Menge absorbirt wurden, wurden alle diese Salze in grosser Menge absorbirt.

Fünf Theile mit Kali geglühte Blutkohle waren hinreichend, um vollständig mehrere Salze zu fällen, ohne dass in der abfiltrirten Flüssigkeit eine Spur derselben nachgewiesen werden konnte. Diese Salze sind:

essigsaures und salpetersaures Bleioxyd;

schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak;

schwefelsaures und salpetersaures Silberoxyd, in Ammoniak gelöstes Chlorsilber;

Chlorzink und Zinkoxyd in Kali gelöst.

Zwanzig Theile Kohle sind nöthig, um folgende Salze zu fällen:

schwefelsaures und essigsaures Kupferoxyd;

Quecksilberchlorid;

salpetersaures Kobaltoxydul;

schwefelsaures Kadmiumoxyd;

Brechweinstein;

schwefelsaures Zinkoxyd;

Chlorbaryum.

Das Fällen geht aber nur bei den fünf ersten Salzen vollständig vor sich und es scheint mir ziemlich schwierig, selbst bei Anwendung grosser Mengen von Kohle, die letzten Spuren der vier anderen zu entfernen, die allerdings zuweilen kaum zu bemerken sind, aber doch noch nachgewiesen werden können. So ist die nicht absorbirte Menge des Brechweinsteins so gering, dass die Gegenwart des Antimons durch Schwefelwasserstoff nicht mehr angezeigt wird. Durch den Marsh'schen Apparat ist man aber im Stande, es noch nachzuweisen.

Die oben angegebene Kohlenmenge ist nur für die Kupferoxydsalze genau, für die anderen ist diese Quantität nur approximativ; ich kann jedoch versichern, dass diese Mengen sich von den wirklichen nur sehr wenig entfernen. Die Methode, die ich befolgte, um die zur Aufnahme von schwefel- und essigsaurem Kupferoxyd nöthige Menge Kohle zu bestimmen ist folgende; ich löste in acht Grammen mit Wasser verdünnter Säure zwei Grammen Kupferoxyd, das durch Glühen des salpetersauren Salzes erhalten worden war, dampfte die Lösung bis zur Trockne und löste das erhaltene Salz in 100 Grammen destillirten Wassers. Die Lösung wurde in ein Glas mit weiter Oeffnung gegossen und Ammoniak hinzugefügt, bis der anfäng-

lich entstandene Niederschlag sich wieder löste und die Flüssigkeit völlig klar war. Darauf füllte ich das Glas mit siedendem destillirten Wasser an, brachte in die Flüssigkeit ein blankes Kupferblech, das vorher genau gewogen worden war und verschloss die Flasche. Nach Verlauf von fünf Tagen war der Versuch beendigt und die Flüssigkeit vollkommen farblos; das Kupferblech wurde daraus entfernt, abgewaschen und gewogen, der Gewichtsverlust betrug 1,4 Grm. Dieser Versuch gab beim Wiederholen stets das nämliche Resultat.

Da das Kupferoxyd genau die Hälfte weniger Kupfer als das Kupferoxydul enthält, so folgte aus dem Versuch, dass meine ursprüngliche Lösung 1,4 Grm. Kupfer enthielt; das, was sie nach dem Filtriren über Kohle weniger enthielt, musste nothwendigerweise von dieser absorbirt worden sein. Eine auf die genannte Weise dargestellte Kupferoxydlösung wurde mit 10 Grammen Thierkohle in einen Verdrängungsapparat gebracht; nach beendigtem Versuch wurde die Kohle mit etwas destillirtem Wasser gewaschen, das Waschwasser zu der filtrirten Flüssigkeit gegossen, dieselbe mit Ammoniak übersättigt u. s. w., ich verfuhr genau wie beim ersten Versuche. Als die Entfärbung eingetreten war, nahm ich das Kupferblech aus der Flüssigkeit und wog dasselbe, es hatte nur 0,75 Grm. von seinem Gewicht verloren. Die Kohle musste demnach 0,75 Grm. Kupfer aufgenommen haben, d. h. ungefähr die Hälfte des ursprünglich in der Lösung enthaltenen Kupfers. Ich wiederholte den Versuch und fand ein zweites Mal 0,70, ein drittes Mal 0,75.

Hinsichtlich der schwefelsauren Salze der Alkalien schien es mir, als ob dieselben nur in sehr geringer Menge absorbirt würden; ihre Gegenwart liess sich nicht nur durch Reagentien nachweisen, sondern auch bisweilen konnte ich diese Körper an dem bittern Geschmacke der Lösung erkennen; wenn ich letztere durch Abdampfen etwas concentrirt hatte.

Ich suchte ferner die Menge der arsenigen Säure zu bestimmen, die von Thierkohle absorbirt werden könnte.

Graham hat eine stattfindende Absorption nicht zugegeben. Garrod im Gegentheil hat gezeigt, dass die Absorption so vollständig und so schnell stattfinde, dass er das Kohlenpulver als Gegengift gegen arsenige Säure vorschlug, dass das Eisenoxydhydrat an Wirksamkeit weit hinter sich lassen sollte. Ich

suchte den Werth dieser Behauptungen auf folgende Weise zu bestimmen. Nachdem ich gefunden hatte, dass bei Anwendung selbst bedeutender Mengen von Kohle in der filtrirten Flüssigkeit stets noch Arsenik nachzuweisen war, wollte ich versuchen, ob überhaupt Arsenik von der Kohle aufgenommen worden sei. Zu diesem Zwecke löste ich 10 Grm. arsenige Säure in einem Liter destillirtem Wasser, nahm von dieser Flüssigkeit 10 Kubikcentimeter, setzte zu derselben 5 Kubikcentimeter Chlorwasserstoffsäure und 100 K. C. Wasser und titrirte mit dieser Flüssigkeit eine Lösung von übermangansaurem Kali, die ich zur Bestimmung des Arseniks nach Bussy's Methode anwenden wollte. Nachdem meine Probeflüssigkeit titrirt worden war, goss ich 100 Kubikcentimer der Arseniklösung auf verschiedene Mengen von Kohle, filtrirte, wusch die Kohle mit etwas destillirtem Wasser, um 100 Kubikcentimeter des Filtrates zu erhalten, setzte zu denselben 5 Kubikcentimeter Chlorwasserstoffsäure, und setzte dann die Lösung des übermangansauren Kalis hinzu.

Bei Anwendung von Blutkohle erhielt ich folgende Resultate:
10 Grm. Kohle absorbirten 0,2 Grm. arsenige Säure.
20 Grm. Kohle absorbirten 0,3 Grm. arsenige Säure.
40 Grm. Kohle absorbirten 0,4 Grm. arsenige Säure.

Beim Sieden der arsenigsauren Lösung mit Kohle waren die Resultate etwas verchieden:
10 Grm. Kohle absorbirten 0,3 Grm. arsenige Säure.
20 Grm. Kohle absorbirten 0,5 Grm. arsenige Säure.
40 Grm. Kohle absorbirten 0,7 Grm. arsenige Säure.

Es blieb nur die Frage zu erörtern übrig, auf welche Weise die Kohle unter diesen Umständen wirke, ob eine Reduktion stattfindet, oder ob nur ein einfaches Absorptionsphänomen vor sich geht. In den meisten Fällen findet, wie es mir scheint das letztere statt, mit Ausnahme der Salze des Silberoxydes und überhaupt aller leicht reducirbaren Oxyde, so wie der Bleioxydsalze, die zum grössten Theil in kohlensaure umgewandelt werden, was auch schon aus dem weissen Absatz hervorgeht, der die Oberfläche der Kohle bedeckt und selbst ziemlich tief in das Innere der Kohlenschicht eindringt, durch welche die Lösung eines Bleioxydsalzes filtrirt worden ist.

Oft erleidet die Zusammensetzung des Salzes eine Veränderung und es bildet sich ein basisches Salz und freie Säure, welche letztere sich in der Flüssigkeit vorfindet; oft aber bildet sich auch ein basisches Salz, das in der Kohle zurückbleibt, während ein sehr saures Salz in der Flüssigkeit befindlich ist. Der letzte Fall ist bei dem schwefelsauren Eisenoxydul und Zinkoxyd zu bemerken; beide Salze können daher durch Kohle nicht vollständig aus Flüssigkeiten ausgeschieden werden. Häufig findet aber auch nur einfache Absorption statt; löst man z. B. 1 Grm. essigsaures Kupferoxyd in 100 Grm. destillirtem Wasser, säuert die Lösung mit einem Tropfen Essigsäure an und giesst dieselbe über 20 Grm. Thierkohle, die sich in dem Verdrängungsapparat befindet; wenn die Operation regelmässig vor sich geht und die Flüssigkeit nur langsam filtrirt, so findet man dann in der Flüssigkeit keine Spur von Kupfer. Selbst wenn man die Kohle mit 100 Grm. Wasser auswäscht, dieses Filtrat mit dem ersten vereinigt und die Flüssigkeit abdampft, kann man immer noch kein Kupfer nachweisen. Zerreibt man aber die Kohle in einem gläsernen Mörser mit Wasser, um die Moleküle zu isoliren und dadurch die Einwirkung des Wassers zu erleichtern, so wird das Kupfersalz aufgenommen und kann leicht durch Reagentien nachgewiesen werden.

Folgender Versuch wird das eben Angegebene noch entscheidender beweisen.

1 Gramm Quecksilberchlorid wurde in 100 Grammen destillirtem Wasser gelöst und die Auflösung durch 20 Grm. ausgewaschene Thierkohle filtrirt. Nach Verlauf von sechs und dreissig Stunden war die Hälfte der Flüssigkeit filtrirt; ich prüfte auf Quecksilber durch Kali, Schwefelammonium und Jodkalium, ohne dass sich auch nur eine Spur entdecken liess.

Nach zweimal acht und vierzig Stunden war alle Flüssigkeit abgelaufen, die Kohle wurde mit destillirtem Wasser gewaschen; es war in dem Filtrat ebenfalls kein Quecksilber nachzuweissen. Nach der Ansicht von Weppen ist das Quecksilberchlorid durch die Kohle in seiner Zusammensetzung verändert und in Calomel umgewandelt worden. Fourcroy giebt aber in seinem *Système des connaissancses chimiques* mit Bestimmtheit an, dass die Kohle weder in der Kälte noch in der Wärme auf Quecksilberchlorid einwirkt.

Folgender Versuch wird jedenfalls die Frage entscheiden. Die Kohle, welche das Quecksilberchlorid aus dem Wasser aufgenommen hatte, wurde mit einem Gemenge von Alkohol und Aether gewaschen; dieses Gemenge löste das Quecksilbersalz in Gestalt von Chlorid in hinreichender Quantität auf, um das Quecksilberchlorid durch Jodkalium nachweisen zu können. Die ätherische Flüssigkeit gab beim Abdampfen ein weisses Pulver, das in destillirtem Wasser gelöst, mit Kali einen orangerothen, mit Schwefelammonium einen anfangs weissen, dann schwarzen, mit Jodkalium einen scharlachrothen Niederschlag gab. In diesem Falle fand mithin keine Reduktion, sondern eine einfache Absorptionserscheinung statt, ähnlich der, welche wir bei der Entfärbung des Indigs bemerken. Den Indig können wir ebenfalls aus der Kohle vermittelst einer alkalischen Lösung entfernen, da Alkali zum Farbstoff eine grössere Verwandtschaft als zur Kohle hat.

Im vorliegenden Falle, in welchem ich die Verwandtschaft der Kohle zu dem Quecksilberchlorid durch Aether oder durch Alkohol aufhebe, kann ich das aufgenommene Salz wieder auflösen, oder was dasselbe sagen will, wenn ich, wie bei dem essigsauren Kupferoxyd, die Affinität durch mechanische Mittel, durch Isolirung der Moleküle schwäche, so kann das Wasser dasselbe Salz aus der Kohle wieder aufnehmen, das durch Kohle dem Wasser entzogen worden ist.

Diese Erklärung findet auch auf andere Fälle Anwendung, denn wenn wir beobachten, dass Kohle dem Wasser Kalk und Kalksalze entzieht, so kann man nicht an eine Reduktion denken. Bussy und Payen haben entschieden nachgewiesen, dass bei der Entfärbung von Flüssigkeiten keine chemische Einwirkung stattfindet. Endlich lässt sich nur durch eine eigenthümliche Affinität eine letzte Eigenschaft der Kohle, bittere vegetabilische Stoffe aufzunehmen, erklären.

Warrington lenkte die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diese neue und merkwürdige Eigenschaft der Kohle, die allerdings schon von Duburgua bemerkt worden war, welcher fand, dass Gentianatinctur fast alle Bitterkeit eingebüsst hatte, als dieselbe durch Thierkohle filtrirt worden war. Chevallier und Pelletier gaben schon 1826 in ihrer Arbeit über das Zanthopikrin an: „Das Wasser, welches den Farbstoff, den wir

schliesslich auf der Zuführung anorganischer Stoffe beruhend anzusehen.

Der geeignetste Weg, um zum Ziele zu gelangen, schien zu sein, den Boden zu untersuchen, sodann ein und dieselbe Frucht so lange hinter einander ohne Dünger auf demselben zu bauen, bis sie keinen Ertrag mehr liefert, und hiernach den Boden wieder zu untersuchen. Hiergegen liess sich einwenden, dass die Abnahme des Ertrages möglicherweisse auch noch durch andere Umstände herbeigeführt werden möchte, als durch Abnahme der für die Pflanze erforderlichen Stoffe, und dass die chemische Untersuchung keine hinreichend sichern Resultate liefern werde. Dies letztere besonders deshalb, weil der Boden niemals von so gleichmässiger Beschaffenheit sei, dass man aus der Zerlegung einer einzelnen Stelle auf die Zusammensetzung der ganzen Fläche schliessen könne und man ein anderes Resultat erhalten müsse, je nachdem man die Probe aus einer grösseren oder geringeren Tiefe des Bodens entnehme, sowie endlich, weil die chemisch-analytischen Methoden selbst nicht genau genug wären.

Wenn auch zugegeben werden musste, dass der eine oder der andere dieser Uebelstände das Resultat der Untersuchung beeinträchtigen möchte, so war dies andererseits doch nicht mit Bestimmtheit von vornherein zu behaupten. Denn wenn ein recht gleichmässiges Versuchsfeld ausgewählt wird, und wenn die Einsammlung von der zur Untersuchung bestimmten Probe auf die Weise geschieht, dass an 10 bis 12 verschiedenen Punkten des Versuchsstücks mit einem Spaten eine gleiche Menge aus der ganzen Tiefe der Ackerkrume genommen, in eine Brettkarre gebracht und in derselben gut durcheinander gearbeitet wird, so sollte man meinen, dass diese Mischung die mittlere Zusammensetzung des ganzen Versuchsstücks hat, und nur dadurch von dieser abweichen kann, dass sie einzelne grössere Stücke oder Steine enthält, die eine andere Zusammensetzung besitzen. Ausserdem aber schien es schon ein grosser Gewinn, wenn auf diese Weise festgestellt würde, in wie weit die Landwirthschaft sich auf die Analysen der Ackerkrume verlassen, und welchen Nutzen sie von denselben erwarten könne. Ebenso wurde es auch als nicht weniger wichtig erachtet, wenn sich herausstellen sollte, dass der fortgesetzte An-

bau einer Frucht aus andern Gründen als wegen Mangels an ernährenden Stoffen unmöglich sei. Das eine oder das andere Ergebniss war jedenfalls von diesen Untersuchungen zu erwarten, und deshalb entschied sich das Landes-Oekonomie Kollegium für die Ausführung derselben.

Um aber dabei auch nur einige Sicherheit zu erlangen, durfte man sich nicht begnügen, den Versuch nur an einer Stelle auszuführen, denn bei landwirthschaftlichen Untersuchungen sind stets so viele Nebenumstände mitwirkend, welche das Ergebniss verändern, dass einzelne Versuche aller Beweiskraft ermangeln, und man ein Resultat nur dann als fest begründet ansehen kann, wenn dasselbe sich bei vielen, unter den mannigfachsten Verhältnissen wiederholten Versuchen immer auf dieselbe Weise herausgestellt hat. Es wurde deshalb beschlossen, erwähnten Versuch an 14 in den verschiedenen Provinzen des Staats gelegenen Stellen auszuführen. Für jeden einzelnen dieser Versuche bedurfte es aber besonderer Analysen, und um die Zahl derselben nicht zu sehr zu vermehren und um auch den Herren Landwirthen, welche die Ausführung übernommen, dieselbe nicht zu sehr zu erschweren, beschränkte man sich, die Erschöpfung des Bodens durch zwei Pflanzen, nämlich durch Raps und Erbsen, herbeizuführen. Diese beiden wurden gewählt, weil sie vorzugsweise erschöpfend auf den Boden wirken, und es war um so rathsamer, zunächst von dem Anbau einer grösseren Anzahl von Pflanzen abzustehen, als zwei jedenfalls genügten, um zu zeigen, inwiefern die Erschöpfung auf einem Mangel gewisser unorganischer Stoffe oder auf anderen Ursachen beruhe.

Nachdem das vorgeordnete Ministerium den erwähnten Plan genehmigt, und die zur Ausführung desselben erforderlichen Geldmittel aus den Fonds zur Förderung der Landeskultur bewilligt hatte, wurde eine Anzahl von Landwirthen aufgefordert, sich dem fortgesetzten Anbau der erwähnten beiden Früchte zu unterziehen und für eine jede ein Stück von $\frac{1}{4}$ Morgen zu bestimmen. Gleichzeitig wurde eine Instruktion für die Ausführung dieser Kulturen entworfen, welche am Schlusse dieses Berichts beigefügt ist.

Es schien nicht zweckmässig bei dem Beginn des Anbaues eine frische Düngung anzuwenden, weil durch dieselbe die

Beschaffenheit des Bodens zu ungleichartig geworden wäre, um von der chemischen Untersuchung einer Probe auf die Zusammensetzung der übrigen Masse schliessen zu können. Um aber das Land so kräftig als möglich zum Versuche zu verwenden, wurde festgesetzt, dass es im Jahre vor dem Beginn mit Rindermist in gewöhnlicher Weise gedüngt sein, und Kartoffeln getragen haben sollte. Denn es war anzunehmen, dass durch die Bestellung der Hackfrucht eine grössere Gleichmässigkeit des Bodens würde erzielt werden.

Hierauf begann im Frühjahr 1846 der Anbau an den folgenden 14 Stellen:

1. auf der landwirthschaftlichen Akademie zu Eldena;
2. zu *Wollup* im Oderbruch durch den Landes-Oekonomie-Rath Herrn Koppe;
3. „ *Beesdau* in der Niederlausitz durch denselben;
4. „ *Neuensund* in der Uckermark durch den Major a. D. Herrn v. Arnim;
5. „ *Cartlow* in Neuvorpommern durch den Rittergutsbesitzer Herrn v. d. Heyden;
6. „ Burg *Bornheim* am Rhein durch Herrn Freiherrn v. Carnap;
7. „ *Laasan* in Schlesien durch Herrn Grafen v. Burghauss;
8. „ *Turwe* in der Provinz Posen durch den General a. D. Herrn v. Chlapowski;
9. „ *Burg-Wegeleben* bei Halberstadt durch den Landes-Oekonomie-Rath Herrn Weyhe;
10. „ *Frankenfelde*, Provinz Brandenburg, durch den Oekonomie-Rath Herrn Ockel;
11. auf dem K. Remonte-Depot *Jurgaitschen* in Litthauen durch den Amtsrath Herrn Bogenschneider;
12. „ dem K. Remonte-Depot *Neuhof* bei Treptow a. R., Prov. Pommern, durch den Amtsrath Hrn. Bütow*);
13. „ *Havixbec*, Provinz Westphalen, durch den Königl. Erbschenk Herrn Baron v. Twickel;
14. „ *Dalheim*, Provinz Westphalen, durch den Amtsrath Herrn Engelbrecht.

*) Gegenwärtig leitet der Ober-Amtm. Hr. Mück den Versuch daselbst.

Leider konnte zu Eldena der Versuch nicht fortgesetzt werden, weil es nicht möglich war, das ursprünglich für denselben bestimmte Versuchsfeld beizubehalten. Somit hat in den folgenden Jahren der Anbau nur an den übrigen 13 Stellen stattgefunden.

Um ganz sichere Resultate von den chemischen Untersuchungen zu erhalten, wurde beschlossen, jede der Ackererden von 3 verschiedenen Chemikern untersuchen zu lassen. Auf diese Weise war es zugleich möglich, festzustellen, welchen Grad von Zuverlässigkeit solche Analysen gewähren, und es war zu hoffen, dass sich dies letztere um so sicherer herausstellen werde, als die bedeutendsten Chemiker Deutschlands sich bereit erklärt hatten, die Analysen, wenn auch nicht selbst auszuführen, doch wenigstens in ihrem Laboratorium von geübten Händen ausführen zu lassen. Bevor das Material zu den Analysen den Chemikern übersandt wurde, ist jede der Erden hier durch ein Sieb, dessen Oeffnungen 2 Linien im Quadrat enthielten, von allen grösseren Steinen befreit, und dadurch zugleich nochmals gut gemischt worden. Dann erst wurden die einzelnen Portionen für jede Analyse abgetheilt.

Die Chemiker, welche dieselben ausgeführt haben, sind folgende:

Professor Bergemann in Bonn,
Herr Birner in Regenwalde,
Dr. Bödecker, im Laboratorium des Professors Wöhler in Göttingen,
Dr. Genth } im Laboratorium des Professors Bunsen in
Dr. Debus } Marburg,
Dr. Knop } im Laboratorium des Professors Erdmann in
Dr. Bothe } Leipzig,
Dr. Hagen in Berlin,
Dr. Heintz in Berlin,
Dr. Krocker in Proskau,
Herr Kucke, Apotheker in Demmin,
Dr. Weidenbusch im Laboratorium des Prof. v. Liebig in Giessen,
Prof. Marchand in Halle,
Herr Nitzsch, Apotheker in Marienwerder,
Professor Rammelsberg in Berlin,

Professor Schulze in Eldena,
Dr. Sonnenschein in Berlin,
Prof. Steinberg in Halle,
Dr. Trommer in Möglin,
Prof. Varrentrapp in Braunschweig,
Herr Weber, im Laboratorium des Prof. H. Rose in Berlin.

Es war diesen Herren ein Entwurf mitgetheilt worden, der dazu dienen sollte, anzudeuten, worauf es dem Kollegium bei diesen Analysen besonders ankomme, und in welcher Weise zusammengestellt es die Resultate zu erhalten wünschte. Dabei war die Frage entstanden, ob es nicht auch wünschenswerth sei, die in Wasser löslichen Bestandtheile der Erden getrennt zu untersuchen, ebenso die in Säuren löslichen, und endlich die in beiden unlöslichen Bestandtheile. Abgesehen aber von der Schwierigkeit, eine Erde vollständig mit Wasser auszuziehen, so kann auch die Bestimmung der in Wasser löslichen Substanzen kein besonderes Interesse gewähren. Denn offenbar ist es nicht reines, sondern Kohlensäure enthaltendes Wasser, wodurch in der Natur die Stoffe im Boden aufgelöst und der Pflanze zugeführt werden, und solches Wasser löst ziemlich dieselben Verbindungen auf, die durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure gelöst werden. Es schien deshalb genügend, den Boden sofort mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure auszuziehen und diesen Auszug getrennt von dem in dieser Säure unlöslichen Antheile des Bodens zu analysiren.

Um die Resultate der auf diese Weise erhaltenen 42 Analysen mit einander vergleichen zu können, sind sie sämmtlich für die bei 100° C. getrocknete Erde berechnet, was mehrere der Herren Chemiker, trotz des in dem erwähnten Entwurfe geäusserten Wunsches, zu thun unterlassen hatten. Zur besseren Uebersicht sind die, welche mit demselben Boden veranstaltet sind, neben einander gestellt.

No. 1. Eldena.

Untersucht durch:

		Hrn. Weidenbusch im Laborat. des Prof. Liebig.		Prof. Varrentrapp in Braunschweig.	Prof. Steinberg in Halle.
Organische Substanzen	Kohlenstoff	0,54	0,52	1,00	1,000
	Stickstoff	0,09	0,12	0,12	0,113
	Wasserstoff	0,23	0,26 }	1,25 (Wasserstoff und Sauerstoff)	0,214
	Sauerstoff	—	}		1,521
	Schwefel			—	
		Im Mittel.			
In Chlorwasserstoffsäure lösliche	Chlor	0,20		0,01	0,007
	Kohlensäure	0,40		0,10	—
	Schwefelsäure	0,08		—	0,020
	Phosphorsäure	0,06		0,17	0,402
	Kieselsäure	0,85		—	0,244
	Eisenoxyd	0,16		0,93	1,278
	Manganoxyd	0,94		—	0,366
	Thonerde	2,78		0,57	0,048
	Kalkerde	0,39		0,12	0,250
	Talkerde	0,17		•	2,283
	Kali	0,38		0,13	—
	Natron	0,27		0,05	—
In Chlorwasserstoffsäure unlösliche	Kieselsäure	86,25		87,29	88,631
	Eisenoxyd	1,78		1,15 }	0,706 (Eisenoxyd und Manganoxyd)
	Manganoxyd	—		— }	
	Thonerde	3,39		3,92	4,708
	Kalkerde	—		0,63 }	0,117 (Kalkerde, Talkerde, Kali, Natron)
	Talkerde	—		0,28 }	
	Kali	0,55		1,93 }	
	Natron	0,40		0,33 }	
	Summa			99,98	99,908

In Summa	Kohlenstoff	0,54	0,52	1,00	1,000
	Stickstoff	0,09	0,12	0,12	0,113
	Wasserstoff	0,23	0,26 }	1,25 (Wasserstoff und Sauerstoff)	0,214
	Sauerstoff	—	}		1,521
	Schwefel	—		—	
	Chlor	0,19	0,21	0,01	0,007
	Kohlensäure	0,39	0,42	0,10	—
	Schwefelsäure	0,08	0,08	—	0,020
	Phosphorsäure	0,06	0,06	0,17	0,402
	Kieselsäure	87,12	87,10	87,29	88,875
	Eisenoxyd	0,19	0,13	2,08 }	2,350 (Eisenoxyd und Manganoxyd)
	Manganoxyd	1,71	1,74	— }	
	Thonerde	6,19	6,15	4,49	4,756
	Kalkerde	0,39	0,39	0,75	0,250
	Talkerde	0,17	0,17	0,28	0,283
	Kali	0,91	0,95	2,06	0,117
	Natron	0,66	0,68	0,38	—
	Summa	98,92	98,98	99,98	99,908

No. 2. Wollup.

Untersucht durch:

		Prof. Rammelsberg in Berlin.	Dr. Hagen in Berlin*).	Nitzsch, Apotheker in Marienwerder.
Organische Substanzen	Kohlenstoff	1,810	3,197	2,570
	Stickstoff	0,200	0,298	0,271
	Wasserstoff	7,120	0,697	0,692
	Sauerstoff		4,363	5,550
	Schwefel		fehlt	fehlt
In Chlorwasserstoffsäure lösliche	Chlor	0,003	Spur	0,023
	Kohlensäure	0,063	fehlt	nicht bestimmt
	Schwefelsäure	0,002	fehlt	0,099
	Phosphorsäure	0,009	0,169	0,832
	Kieselsäure		2,375	
	Eisenoxyd	2,229	3,765	5,711
	Manganoxyd			
	Thonerde	0,478	5,031	2,324
	Kalkerde	0,595	0,617	0,591
	Talkerde	0,085	0,295	0,428
	Kali	0,027	0,337	0,176
	Natron	0,006	0,116	0,405
In Chlorwasserstoffsäure unlösliche	Kieselsäure	63,642	72,400	71,474
	Eisenoxyd	5,697		4,420
	Manganoxyd			
	Thonerde	10,948	4,309	3,055
	Kalkerde	0,940	0,272	0,480
	Talkerde	2,234	0,246	
	Kali	2,645	1,434	0,117
	Natron	1,267	0,722	0,395
	Summa	100,000	100,643	99,613

In Summa	Kohlenstoff	1,810	3,197	2,570
	Stickstoff	0,200	0,298	0,271
	Wasserstoff	7,120	0,697	0,692
	Sauerstoff		4,363	5,550
	Schwefel		fehlt	fehlt
	Chlor	0,003	Spur	0,023
	Kohlensäure	0,063	fehlt	nicht bestimmt
	Schwefelsäure	0,002	fehlt	0,099
	Phosphorsäure	0,009	0,169	0,832
	Kieselsäure	63,642	74,775	71,474
	Eisenoxyd	7,926	3,765	10,131
	Manganoxyd			
	Thonerde	11,426	9,340	5,379
	Kalkerde	1,535	0,889	1,071
	Talkerde	2,319	0,541	0,428
	Kali	2.672	1,771	0,293
	Natron	1,273	0,838	0,800
	Summa	100,000	100,643	99,613

*) Die Erde enthielt kohlensaures Ammoniak, aber keine Salpetersäure.

No. 3. Beesdau.

Untersucht durch:

		Dr. Hagen in Berlin*).	Nitzsch, Apotheker in Marienwerder**).	Prof. Rammelsberg.
Organische Substanzen	Kohlenstoff	1,438	1,486	0,811
	Stickstoff	0,137	0,249	0,108
	Wasserstoff	0,289	0,423 }	2,518
	Sauerstoff	2.102	3,399 }	
In Chlorwasserstoffsäure lösliche	Schwefel	fehlt	fehlt	—
	Chlor	Spur	0,121	0,003
	Kohlensäure	0,036	nicht bestimmt	Spur
	Schwefelsäure	fehlt	fehlt	0,004
	Phosphorsäure	0,042	0,046	0,007
	Kieselsäure	—	—	—
	Eisenoxyd	0,949 }	1,361	1,149
	Manganoxyd	— }		
	Thonerde	1,322	1,749	0,369
	Kalkerde	0,334	0,039	0,325
	Talkerde	0,095	0,355	0,057
	Kali	0,419	0,490	0,060
	Natron	0,038	0,022	Spur
In Chlorwasserstoffsäure unlösliche	Kieselsäure	83,600	86,083	87,581
	Eisenoxyd	Spur }	0,874	1,092
	Manganoxyd	}		
	Thonerde	6,892	2,230	2,671
	Kalkerde	0,468	fehlt	0,390
	Talkerde		0,105	1,078
	Kali	3,406	fehlt	0,732
	Natron		0,654	1,045
	Summa	101,567	99,686	100,000

In Summa	Kohlenstoff	1,438	1,486	0,811
	Stickstoff	0,137	0,249	0,108
	Wasserstoff	0,289	0,423 }	2,518
	Sauerstoff	0,102	3,399 }	
	Schwefel	fehlt	fehlt	—
	Chlor	Spur	0,121	0,003
	Kohlensäure	0,036	verb. m. Ammoniak	Spur
	Schwefelsäure	fehlt	fehlt	0,004
	Phosphorsäure	0,042	0,046	0,007
	Kieselsäure	83,600	86,083	87,581
	Eisenoxyd	0,949 }	2,235	2,241
	Manganoxyd	}		—
	Thonerde	8,214	3,979	3,040
	Kalkerde	0,802	0,039	0,715
	Talkerde	0,095	0,460	1,135
	Kali	3,825	0,490	0,792
	Natron	0,039	0,676	1,045
	Summa	101,567	99,686	100,000

*) Keine Salpetersäure.

**) Keine Salpetersäure, wohl aber kohlensaures Ammoniak.

No. 4. Neuensund.

Untersucht durch:

		Dr. Bödeker im Laborat. d. Prof. Wöhler zu Göttingen.	Prof. Marchand in Halle.	Dr. Trommer in Möglin.
Organische Substanzen	Kohlenstoff	1,243	1,108 *)	1,137
	Stickstoff	0,147	0,103	0,010
	Wasserstoff	0,173	3,329	2,383
	Sauerstoff	2,544		
In Chlorwasserstoffsäure lösliche	Schwefel	0,007	fehlt	0,044
	Chlor	0,005	0,032	0,005
	Kohlensäure	0,372	0,380	0,263
	Schwefelsäure	0,050	0,038	0,241
	Phosphorsäure	0,051	0,010	0,121
	Kieselsäure	0,103	0,291	—
	Eisenoxyd	1,881	2,447	1,472
	Manganoxyd	0,130	0,011	0,479
	Thonerde	0,145	2,198	1,964
	Kalkerde	0,649	0,329	0,577
	Talkerde	0,341	0,314	0,198
	Kali	0,143	0,247	0,192
	Natron	0,047	0,039	0,050
In Chlorwasserstoffsäure unlösliche.	Kieselsäure	79,537	83,935	82,954 **)
	Eisenoxyd	0,690	0,979	0,783
	Manganoxyd	fehlt	Spur	0,110
	Thonerde	4,526	2,092	4,845
	Kalkerde	1,043	0,285	0,151
	Talkerde	0,526	0,178	0,204
	Kali	3,388	1,042	1,051
	Natron	2,259	0,507	0,766
	Summa	100,000	100,000	100,000

In Summa	Kohlenstoff	1,243	1,108 *)	1,137
	Stickstoff	0,147	0,103	0,010
	Wasserstoff	0,173	3,329	2,383
	Sauerstoff	2,544		
	Schwefel	0,007	fehlt	0,044
	Chlor	0,005	0,032	0,005
	Kohlensäure	0,372	0,380	0,263
	Schwefelsäure	0,050	0,038	0,241
	Phosphorsäure	0,051	0,010	0,121
	Kieselsäure	79,640	84,226	82,955 **)
	Eisenoxyd	2,571	3,426	2,254
	Manganoxyd	0,130	0,011	0,589
	Thonerde	4,671	4,290	6,809
	Kalkerde	1,692	0,614	0,728
	Talkerde	0,867	0,492	0,402
	Kali	3,531	1,289	1,243
	Natron	2,306	0,546	0,816
	Summa	100,000	100,000	100,000

*) Hierzu kommen noch Ammoniak 0,061 und Salpetersäure 0,045 p. C.

**) Die direkte Bestimmung der Kieselsäure ist nicht vorgenommen; sie ist aus dem Verlust berechnet.

No. 5. Cartlow.

Untersucht durch:

		Dr. Bödeker im Labor. d Prof. Wöhler zu Göttingen.	Prof. Marchand in Halle.	Dr. Trommer in Möglin.
Organische Substanzen	Kohlenstoff	0,935	0,979 *)	0,886
	Stickstoff	0,076	0,106	0,005
	Wasserstoff	0,119	1,915	1,749
	Sauerstoff	1,962		
In Chlorwasserstoffsäure lösliche	Schwefel	0,058	—	0,002
	Chlor	0,014	0,003	0,002
	Kohlensäure	0,033	0,086	fehlt
	Schwefelsäure	0,012	0,030	0,030
	Phosphorsäure	0,006	0,007	0,009
	Kieselsäure	0,027	0,450	—
	Eisenoxyd	1,169	1,210	1,268
	Manganoxyd	0,022	0,001	0,181
	Thonerde	0,232	1,488	1,439
	Kalkerde	0,391	0,099	0,235
	Talkerde	0,101	0,047	0,097
	Kali	0,132	0,203	0,160
	Natron	0,271	0,090	0,013
In Chlorwasserstoffsäure unlösliche	Kieselsäure	82,488	85,997	87,461 *)
	Eisenoxyd	0,157	1,739	0,324
	Manganoxyd	0,110	Spur	0,006
	Thonerde	2,978	3,319	4,380
	Kalkerde	0,330	0,447	0,192
	Talkerde	6,987	0,361	0,108
	Kali	0,792	1,104	0,666
	Natron	0,598	0,083	0,787
	Summa	100,000	100,000	100,00

In Summa	Kohlenstoff	0,935	0,979 *)	0,886
	Stickstoff	0,076	0,106	0,005
	Wasserstoff	0,119	1,915	1,749
	Sauerstoff	1,962		
	Schwefel	0,058	—	0,002
	Chlor	0,014	0,003	0,002
	Kohlensäure	0,033	0,086	fehlt
	Schwefelsäure	0,012	0,030	0,030
	Phosphorsäure	0,006	0,007	0,009
	Kieselsäure	82,515	86,447	87,461 **)
	Eisenoxyd	1,326	2,949	1,592
	Manganoxyd	0,132	0,001	0,187
	Thonerde	3,210	4,807	5,819
	Kalkerde	0,721	0,546	0,427
	Talkerde	7,088	0,408	0,205
	Kali	0,924	1,307	0,826
	Natron	0,869	0,173	0,800
	Summa	100,000	100,000	100,000

*) Ausserdem 0,192 Ammoniak und 0,044 Salpetersäure.

**) Die Kieselsäure ist nicht bestimmt, sondern aus dem Verlust berechnet.

No. 6. Burg-Bornheim.

Untersucht durch:

		Prof. Schulze in Eldena.	Prof. Schulze in Eldena*).	Herr Birner in Regenwalde.
Organische Substanzen	Kohlenstoff	1,109	1,147	Humussäure = 0,900
	Stickstoff	0,102	0,114	Humin mit 0,113 Stickst. = 1,409
	Wasserstoff / Sauerstoff	2,062	1,989	Wasser und Verlust = 1,537
In Chlorwasserstoffsäure lösliche	Schwefel	0,008	—	—
	Chlor	0,002	0,003	0,027
	Kohlensäure	—	—	0,098
	Schwefelsäure	0,030	0,035	0,023
	Phosphorsäure	0,084	0,072	0,003
	Kieselsäure	0,010	0,018	—
	Eisenoxyd	2,520	1,824	2,316
	Manganoxyd	0,104	0,092	Spur
	Thonerde	1,512	1,602	1,228
	Kalkerde	0,212	0,298	0,232
	Talkerde	0,178	0,216	0,299
	Kali	0,122	0,109	0,159
	Natron	0,030	0,045	0,079
In Chlorwasserstoffsäure unlösliche	Kieselsäure	80,280	79,704	81,988
	Eisenoxyd	1,560	1,379	0,988
	Manganoxyd	—	—	Spur
	Thonerde	6,280	6,481	6,692
	Kalkerde	6,480	0,689	1,305
	Talkerde	0,520	0,536	0,415
	Kali	1,440	1,325	0,279
	Natron	0,880	0,883	0,023
	Summa	99,525	98,561	100,000

In Summa	Kohlenstoff	1,109	1,147	Humussäure = 0,900
	Stickstoff	0,102	0,114	Humin mit 0,113 Stickst. = 1,409
	Wasserstoff / Sauerstoff	2,062	1,989	Wasser und Verlust = 1,537
	Schwefel	0,008	—	—
	Chlor	0,002	0,003	0,027
	Kohlensäure	—	—	0,098
	Schwefelsäure	0,030	0,035	0,023
	Phosphorsäure	0,084	0,072	0,003
	Kieselsäure	80,290	79,722	81,988
	Eisenoxyd	4,080	3,203	3,304
	Manganoxyd	0,104	0,092	Spur
	Thonerde	7,792	8,083	7,920
	Kalkerde	0,692	0,987	1,537
	Talkerde	0,698	0,752	0,714
	Kali	1,562	1,434	0,438
	Natron	0,910	0,928	0,102
	Summa	99,525	98,561	100,000

*) Herr Prof. Schulze hatte diese Analyse für Hrn. G. R. Mitscherlich auszuführen übernommen. Es war ihm dabei nicht mitgetheilt worden, dass das Material zu demselben Boden gehörte, wie das, welches ihm von dem L. O. K. direkt zugesandt worden war.

No. 7. Laasan.

Untersucht durch:

		Prof. Schulze in Eldena.	Prof. Schulze in Eldena.	Hrn. Birner in Regenwalde.
Organische Substanzen	Kohlenstoff	1,285	1,325	Humussäure = 1,004
	Stickstoff	0,112	0,113	Humin mit 0,138 Stickst. = 1,812
	Wasserstoff, Sauerstoff	2,252	2,165	Wasser und Verlust = 1,856
In Chlorwasserstoffsäure lösliche	Schwefel	0,006	—	—
	Chlor	0,005	0,004	0,017
	Kohlensäure	—	—	0,101
	Schwefelsäure	0,040	0,040	0,031
	Phosphorsäure	0,100	0,107	0,012
	Kieselsäure	0,014	0,008	—
	Eisenoxyd	1,652	1,530	1,552
	Manganoxyd	0,124	0,112	Spur
	Thonerde	1,576	1,690	1,184
	Kalkerde	0,144	0,166	0,273
	Talkerde	0,136	0,148	0,217
	Kali	0,104	0,122	0,121
	Natron	0,058	0,025	0,095
In Chlorwasserstoffsäure unlösliche	Kieselsäure	81,520	81,535	82,908
	Eisenoxyd	1,400	8,045	0,763
	Manganoxyd	—		Spur
	Thonerde	6,680	—	6,145
	Kalkerde	0,360	0,363	1,201
	Talkerde	0,240	0,155	0,473
	Kali	1,040	1,334	0,217
	Natron	0,320	0,358	0,018
	Summa	99,168	99,345	100,000

In Summa	Kohlenstoff	1,285	1,325	Humussäure = 1,004
	Stickstoff	0,112	0,113	Humin mit 0,138 Stickst. = 1,812
	Wasserstoff, Sauerstoff	2,252	2,165	Wasser und Verlust = 1,856
	Schwefel	0,006	—	—
	Chlor	0,005	0,004	0,017
	Kohlensäure	—	—	0,101
	Schwefelsäure	0,040	0,040	0,031
	Phosphorsäure	0,100	0,107	0,012
	Kieselsäure	81,534	81,543	82,908
	Eisenoxyd	3,052	11,377	2,315
	Manganoxyd	0,124		Spur
	Thonerde	8,256		7,329
	Kalkerde	0,504	0,529	1,474
	Talkerde	0,376	0,303	0,690
	Kali	1,144	1,456	0,338
	Natron	0,378	0,383	0,113
	Summa	99,168	99,345	100,000

No. 8. Turwe.

Untersucht durch:

		Dr. Genth*) im Labor. d. Prof. Bunsen z. Marb.	Dr. Heintz in Berlin.	Dr. Krocker in Breslau.
Organische Substanzen	Kohlenstoff	1,760	1,34	1,290
	Stickstoff	0,140	0,13	0,173
	Wasserstoff	3,615	0,52	2,187
	Sauerstoff		2,45	
In Chlorwasserstoffsäure lösliche	Schwefel	—	0,009	—
	Chlor	0,010	—	0,005
	Kohlensäure	0,077	1,69	2,328
	Schwefelsäure	0,040	0,03	0,022
	Phosphorsäure	0,057	0,20	0,014
	Kieselsäure	0,701	—	0,196
	Eisenoxyd	0,459	0,68	0,794
	Manganoxyd	Spur	—	FeO 0,139
	Thonerde	0,810	1,12	1,040
	Kalkerde	2,062	2,19	3,169
	Talkerde	0,641	0,58	0,043
	Kali	0,102	0,56	0,113
	Natron	0,047	0,18	0,006
In Chlorwasserstoffsäure unlösliche	Kieselsäure	80,200	83,52	85,810
	Eisenoxyd	1,150	0,56	0,490
	Manganoxyd	0,240	—	—
	Thonerde	3,250	1,67	1,403
	Kalkerde	0,250	0,48	0,222
	Talkerde	0,160	1,10	—
	Kali	1,010	0,58	0,088
	Natron	1,217	0,87	0,276
	Summa	97,998	100,459	99,808

		Dr. Genth	Dr. Heintz	Dr. Krocker
In Summa	Kohlenstoff	1,760	1,34	1,290
	Stickstoff	0,140	0,13	0,173
	Wasserstoff	3,615	0,52	2,187
	Sauerstoff		2,45	
	Schwefel	—	0,009	—
	Chlor	0,010	—	0,005
	Kohlensäure	0,077	1,69	2,328
	Schwefelsäure	0,040	0,03	0,022
	Phosphorsäure	0,057	0,20	0,014
	Kieselsäure	80,901	83,52	86,006
	Eisenoxyd	1,609	1,24	1,284
	Manganoxyd	0,240		FeO 0,139
	Thonerde	4,060	2,79	2,443
	Kalkerde	2,312	2,67	3,391
	Talkerde	0,801	1,68	0,043
	Kali	1,112	1,14	0,201
	Natron	1,264	1,05	0,282
	Summa	97,998	100,459	99,808

*) Dr. Genth hat noch 0,24 Kupferoxyd gefunden.

No. 9. Burg-Wegeleben.

Untersucht durch:

		Im Labor. des Prof. Rose in Berlin.	Hr. Kucke, Apoth. in Demmin.	Dr. Krocker in Breslau.
Organische Substanzen	Kohlenstoff	2,360	0,013	2,850
	Stickstoff	0,432	fehlt	0,272
	Wasserstoff } Sauerstoff }	5,128	13,587	5,328
	Schwefel	fehlt	0,180	0,030
In Chlorwasserstoffsäure lösliche	Chlor	Spur	fehlt	0,009
	Kohlensäure	2,410	1,170	1,955
	Schwefelsäure	1,080	0,423	1,127
	Phosphorsäure	Spur	1,028	0,009
	Kieselsäure	—	—	0,201
	Eisenoxyd }	6,710	1,469	1,058
	Manganoxyd }			FeO 1,775
	Thonerde }		4,285	4,476
	Kalkerde	3,590	3,049	4,095
	Talkerde	0,160	0,388	0,745
	Kali	0,530	0,198	0,342
	Natron	0,060	0,060	0,029
In Chlorwasserstoffsäure unlösliche	Kieselsäure	66,49	63,504	68,218
	Eisenoxyd	1,68	5,443	0,671
	Manganoxyd	—		—
	Thonerde	6,10	7,949	1,313
	Kalkerde	0,53	2,765	3,676
	Talkerde	0,50	0,950	0,217
	Kali	1,25	nicht bestimmt	1,543
	Natron	1,31		0,045
	Summa	100,320	106,461	99,984.

In Summa	Kohlenstoff	2,360	0,013	2,850
	Stickstoff	0,432	fehlt	0,272
	Wasserstoff } Sauerstoff }	5,128	13,587	5,328
	Schwefel	fehlt	0,180	0,030
	Chlor	Spur	fehlt	0,009
	Kohlensäure	2,41	1,170	1,955
	Schwefelsäure	1,08	0,423	1,127
	Phosphorsäure	Spur	1,028	0,009
	Kieselsäure	66,49	63,504	68,419
	Eisenoxyd }	14,49	6,912	1,729
	Manganoxyd }			FeO 1,775
	Thonerde }		12,234	5,789
	Kalkerde	4,12	5,814	7,771
	Talkerde	0,66	1,338	0,962
	Kali	1,78	0,198	0,885
	Natron	1,37	0,060	0,074
	Summa	100,320	106,461	90,984.

No. 10. Frankenfelde.

Untersucht durch:

		Prof. Rammelsberg in Berlin*)	Hr. Kucke, Apoth. in Demmin**)	Dr. Krocker in Breslau.
Organische Substanzen	Kohlenstoff	0,750		0,759
	Stickstoff	0,079	2,640 (Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff)	0,093
	Wasserstoff, Sauerstoff	1,450		1,240
In Chlorwasserstoffsäure lösliche	Schwefel	fehlt	fehlt	—
	Chlor	Spur	fehlt	0,010
	Kohlensäure	—	fehlt	—
	Schwefelsäure	0,016	fehlt	0,015
	Phosphorsäure	0,004	0,418	0,071
	Kieselsäure	—	—	0,180
	Eisenoxyd	0,696	0,565 (Eisenoxyd, Manganoxyd)	0,902
	Manganoxyd	—		—
	Thonerde	0,555	0,691	1,497
	Kalkerde	0,063	0,107	0,101
	Talkerde	0,116	0,068	0,145
	Kali	Spur (Kali, Natron)	fehlt	0,052
	Natron		fehlt	0,043
In Chlorwasserstoffsäure unlöslich	Kieselsäure	89,910	84,120	87,772
	Eisenoxyd	1,314	2,921 (Eisenoxyd, Manganoxyd)	0,572
	Manganoxyd	—		—
	Thonerde	1,545	6,620	3,338
	Kalkerde	0,857	0,974	0,360
	Talkerde	1,764	0,584	0,174
	Kali	1,155	fehlt	1,404
	Natron	0,520	fehlt	0,584
	Summa	100,794	99,708	99,312.

In Summa	Kohlenstoff	0,750		0,759
	Stickstoff	0,079	2,640 (Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff)	0,093
	Wasserstoff, Sauerstoff	1,450		1,240
	Schwefel	fehlt	fehlt	—
	Chlor	Spur	fehlt	0,010
	Kohlensäure	—	fehlt	—
	Schwefelsäure	0,016	fehlt	0,015
	Phosphorsäure	0,004	0,418	0,071
	Kieselsäure	89,910	84,120	87,952
	Eisenoxyd	2,010	3,486 (Eisenoxyd, Manganoxyd)	1,474
	Manganoxyd	—		—
	Thonerde	2,100	7,311	4,835
	Kalkerde	0,920	1,081	0,461
	Talkerde	1,880	0,652	0,319
	Kali	1,155	fehlt	1,456
	Natron	0,520	fehlt	0,627
	Summa	100,795	99,708	99,312.

*) Enthält keine Salpetersäure, wohl aber 0,001 p. C. Ammoniak.

**) Enthält keine Salpetersäure.

No. 11. Jurgaitschen.

Untersucht durch:

		Prof. Rammelsberg in Berlin.	Dr. Heintz in Berlin.	Dr. Debus im Lab. des Prof. Bunsen in Marburg.
Organische Substanzen	Kohlenstoff	1,03	2,92	3,010
	Stickstoff	0,24	0,35	0,280
	Wasserstoff	5,44 (Wasserstoff und Sauerstoff)	0,43	3,216 (Wasserstoff und Sauerstoff)
	Sauerstoff		3,04	
In Chlorwasserstoffsäure lösliche	Schwefel	—	—	—
	Chlor	Spur	—	0,010
	Kohlensäure	0,08	—	0 106
	Schwefelsäure	0,004	0,097	0,068
	Phosphorsäure	0,026	0,54	0,230
	Kieselsäure	—	—	0,203
	Eisenoxyd	0,90	0,53	1,290
	Manganoxyd	—	—	—
	Thonerde	0,46	0,93	1,244
	Kalkerde	0,36	1,17	0,345
	Talkerde	0,09	0,75	0,233
	Kali	0,06 (Kali und Natron)	0,42	0,257
	Natron		0,66	0,060
In Chlorwasserstoffsäure unlösliche	Kieselsäure	8 1,42	82,79	79,280
	Eisenoxyd	1,39	0,72	—
	Manganoxyd	—	—	0,190
	Thonerde	3,21	1,37	5,370
	Kalkerde	1,27	0,53	0,500
	Talkerde	1,49	0,56	0,210
	Kali	1,92	0,97	1,230
	Natron	0,61	0,77	0,500
	Summa	100,000	99,547	97,832

		Prof. Rammelsberg in Berlin.	Dr. Heintz in Berlin.	Dr. Debus im Lab. des Prof. Bunsen in Marburg.
In Summa	Kohlenstoff	1,03	2,92	3,010
	Stickstoff	0,24	0,35	0,280
	Wasserstoff	5,44 (Wasserstoff und Sauerstoff)	0,43	3,216 (Wasserstoff und Sauerstoff)
	Sauerstoff		3,04	
	Schwefel	—	—	—
	Chlor	Spur	—	0,010
	Kohlensäure	0,08	—	0,106
	Schwefelsäure	0,004	0,097	0,068
	Phosphorsäure	0,026	0,54	0.230
	Kieselsäure	81,42	82,79	79,483
	Eisenoxyd	2,29 (Eisenoxyd und Manganoxyd)	1,25 (Eisenoxyd und Manganoxyd)	1,290
	Manganoxyd			0,190
	Thonerde	3,67	2,30	6,614
	Kalkerde	1,63	1,70	0,845
	Talkerde	1,58	1,31	0,443
	Kali	1,98	1,39	1,487
	Natron	0,61	1,43	0,560
	Summa	100,000	99,547	97,832

No. 12. Neuhof.

Untersucht durch:

		Prof. Rammelsberg in Berlin	Dr. Krocker in Breslau	Dr. Knop im Lab. des Prof. Erdmann in Leipzig
Organische Substanzen	Kohlenstoff	0,48	1,534	1,713
	Stickstoff	0,13	0,154	0,011
	Wasserstoff }	3,76	2,631	0,312
	Sauerstoff }			2,604
In Chlorwasserstoffsäure lösliche	Schwefel	—	—	—
	Chlor	0,003	0,015	Spur
	Kohlensäure	0,04	0,066	0,016
	Schwefelsäure	0,007	0,016	0,036
	Phosphorsäure	0,09	0,029	Spur
	Kieselsäure	—	0,856	
	Eisenoxyd }	1,37	1,167	Die in Chlorwasserstoff löslichen Bestandtheile sind nur in Summa bestimmt zu: 5,120
	Manganoxyd }		FeO 1,165	
	Thonerde	0,64	1,170	
	Kalkerde	0,42	0,409	
	Talkerde	0,15	0,349	
	Kali	0,08	0,174	
	Natron	—	0,010	
In Chlorwasserstoffsäure unlösliche	Kieselsäure	83,69	84,699	Ebenso die in Chlorwasserstoff unlöslichen zu: 89,060
	Eisenoxyd	1,34	0,641	
	Manganoxyd	—	—	
	Thonerde	3,28	4,069	
	Kalkerde	0,83	0,234	
	Talkerde	1,19	—	
	Kali	1,78	0,841	
	Natron	0,72	0,727	
	Summa	100,000	100,958	

		Rammelsberg	Krocker	Knop
In Summa	Kohlenstoff	0,48	1,534	1,713
	Stickstoff	0,13	0,154	0,011
	Wasserstoff }	3,76	2,631	0,312
	Sauerstoff }			2,604
	Schwefel	—	—	—
	Chlor	0,003	0,015	Spur
	Kohlensäure	0,04	0,066	0,016
	Schwefelsäure	0,007	0,016	0,036
	Phosphorsäure	0,09	0,029	Spur
	Kieselsäure	83,69	85,555	83,596
	Eisenoxyd }	2,71	1,808 }	3,727
	Manganoxyd }		FeO 1,165 }	
	Thonerde	3,92	5,239	5,596
	Kalkerde	1,25	0,643	0,474
	Talkerde	1,34	0,349	0,062
	Kali	1,86	1,015	0,704
	Natron	0,72	0,739	0,301
	Summa	100,000	100,958	99,242.

No. 13. Havixbec.

Untersucht durch:

		Prof. Bergemann in Bonn	Dr. Sonnenschein in Berlin	Im Lab. d. Prof. Erdmann zu Leipzig
Organische Substanzen	Kohlenstoff	2,065	0,943	1,130
	Stickstoff	0,591	0,081	0,400
	Wasserstoff	1,086	0,183	0,243
	Sauerstoff		0,586	0,667
In Chlorwasserstoffsäure lösliche	Schwefel	—	—	—
	Chlor	—	0,007	Spur
	Kohlensäure	0,470	0,340	0,411
	Schwefelsäure	1,615	0,012	0,043
	Phosphorsäure	—	—	0,229
	Kieselsäure	—	—	—
	Eisenoxyd	0,663	1,143	0,881
	Manganoxyd	—		Spur
	Thonerde	0,804	2,024	0,929
	Kalkerde	1,454	0,721	0,929
	Talkerde	—	0,136	0,216
	Kali	—	0,209	Spur
	Natron	—	0,102	0,653
In Chlorwasserstoffsäure unlösliche	Kieselsäure	78,273	88,299	86,403
	Eisenoxyd	1,038	0,655	1,930
	Manganoxyd	—		Spur
	Thonerde	9,434	3,511	2,325
	Kalkerde	2.163	—	0,265
	Talkerde	0,364	—	?
	Kali	Spur	1,085	0,810
	Natron		—	Spur
	Summa	100,020	100,037	98,464
In Summa	Kohlenstoff	2,065	0,943	1,130
	Stickstoff	0,591	0,081	0,400
	Wasserstoff	1,086	0,183	0,243
	Sauerstoff		0,586	0,665
	Schwefel	—	—	—
	Chlor	—	0,007	Spur
	Kohlensäure	0,470	0,340	0,411
	Schwefelsäure	1,615	0,012	0,043
	Phosphorsäure	—	—	0,229
	Kieselsäure	78,273	88,299	86,403
	Eisenoxyd	1,701	1,798	2,811
	Manganoxyd	—		Spur
	Thonerde	10,238	5,535	3,254
	Kalkerde	3,617	0,721	1,194
	Talkerde	0,364	0,136	0,216
	Kali	Spur	1,294	0,810
	Natron		0,102	0,653
	Summa	100,020	100,037	98,464.

No. 14. Dalheim.

Untersucht durch:

		Prof. Bergemann in Bonn	Dr. Sonnenschein in Berlin	Dr. Bothe im Lab. d. Prof. Erdmann in Leipzig
Organische Substanzen	Kohlenstoff	1,743	1,610	0,834
	Stickstoff	1,609	0,150	Spur
	Wasserstoff	1,260	0,350	0,394
	Sauerstoff		—	2,951
In Chlorwasserstoffsäure lösliche	Schwefel	—	0,752	—
	Chlor (Salmiak)	1,418	0,012	Spur
	Kohlensäure	—	0,250	—
	Schwefelsäure	—	0,053	0,031
	Phosphorsäure	0,456	—	0,651
	Kieselsäure	1,338	—	—
	Eisenoxyd	1,593	2,590	1,826
	Manganoxyd	0,224	0,009	Spur
	Thonerde	4,056	3,570	2,358
	Kalkerde	0,691	0,270	0,393
	Talkerde	0,277	0,250	0,748
	Kali	0,181	0,440	Spur
	Natron		0,270	1,400
In Chlorwasserstoffsäure unlösliche	Kieselsäure	75,332	84,270	74,750
	Eisenoxyd	2,671	Spur	1,294
	Manganoxyd	—		Spur
	Thonerde	6,917	4,530	7,738
	Kalkerde	0,370	—	0,507
	Talkerde	—	—	0,369
	Kali	—	0,500	2,898
	Natron	—	—	Spur
	Summa	100,136	99,876	99,142

In Summa	Kohlenstoff	1,743	1,610	0,834
	Stickstoff	1,609	0,150	Spur
	Wasserstoff	1,260	0,350	0,394
	Sauerstoff		0,752	2,951
	Schwefel	—	—	—
	Chlor	1,418	0,012	Spur
	Kohlensäure	—	0,250	—
	Schwefelsäure	—	0,053	0,031
	Phosphorsäure	0,456	—	0,651
	Kieselsäure	76,670	84,270	74,750
	Eisenoxyd	4,264	2,590	3,120
	Manganoxyd	0,224	0,009	Spur
	Thonerde	10,973	8,100	10,096
	Kalkerde	1,061	0,270	0,900
	Talkerde	0,277	0,250	1,117
	Kali	0,181	0,940	2,898
	Natron		0,270	1,400
	Summa	100,136	99,876	99,142.

Vergleicht man die Analysen, welche mit demselben Boden angestellt sind, mit einander, so findet man keine grosse Uebereinstimmung. Wahrscheinlich rührt dies davon her, dass die einzelnen Quantitäten des Bodens, welche zur Analyse verwendet worden sind, nicht ganz dieselbe Zusammensetzung hatten. Allein so viel geht bestimmt aus dieser Untersuchung hervor, dass man bisher den Analysen der Ackererden eine viel grössere Bedeutung beigelegt hat, als sie in der That verdienen.

Als man ein besonderes Gewicht darauf zu legen begann, dass dem Boden diejenigen anorganischen Bestandtheile zugeführt werden, welche für die Vegetation erforderlich sind, und als man anfing die Wirkung des Düngers allein auf Zuführung der anorganischen Stoffe beruhend anzusehen, glaubte man durch Untersuchung des Bodens erfahren zu können, welche Bestandtheile demselben fehlen und welche man ihm deshalb zuführen müsse. Es wurden in Folge hiervon eigene Laboratorien für den Zweck der Landwirthschaft namentlich in England errichtet, und auch in Deutschland hat sich das Verlangen nach solchen vielfach ausgesprochen. Die vorliegenden Analysen bieten ein Material, um beurtheilen zu können, was von solchen Anstalten, was überhaupt von der Untersuchung des Bodens nach dem jetzigen Zustande der Wissenschaft zu erwarten ist.

Für die vorliegenden Analysen hat man die besten Kräfte zu gewinnen gesucht, welche man in Deutschland erhalten konnte. Die Namen der Chemiker, welche sich dabei betheiligt haben und in deren Laboratorien dieselben ausgeführt sind, gewähren eine hinreichende Bürgschaft dafür, dass es weder an Sachkenntniss gefehlt, noch dass Mühe und Fleiss bei der Ausführung gespart worden sind. Auch war, um ihnen einen Ersatz für diese Mühe zu gewähren, ein angemessenes Honorar (Seitens des Königlichen Landes-Oekonomie-Kollegiums) für die Analysen bestimmt. Wie schon erwähnt, sind von jeder Bodenart drei Analysen veranlasst worden, damit wenn zwei nicht mit einander übereinstimmen sollten, die dritte dazu dienen möchte, zu entscheiden, welcher man das grössere Vertrauen schenken dürfe. Leider ist diese Erwartung nicht in Erfüllung gegangen, denn es finden sich kaum zwei Analysen die mit einander übereinstimmen. Sind die Abweichungen oft auch nur innerhalb

der Bruchtheile eines Procents, so sind sie doch so bedeutend, dass sie einen Schluss auf das, was dem Acker an anorganischen Bestandtheilen fehlt, ganz unmöglich machen.

Gerade die Substanzen, die in dem Boden sich nur in geringer Menge vorfinden, wie Phosphorsäure, Schwefel etc. finden sich in einigen Pflanzen in ziemlich bedeutender Menge. So enthält namentlich der Raps, wie aus den später zu erwähnenden Analysen dieser Frucht hervorgeht, im Durchschnitt etwa 2 p. C. Phosphorsäure in seinen Körnern, ausser der, welcher sich in dem Stroh vorfindet. Geht man davon aus, dass die Erndte von Sommerraps 5 Scheffel oder 450 Pfd. pro Morgen betrage, so enthalten diese durchschnittlich 9 Pfd. Phosphorsäure. Ausserdem enthält das Stroh des Rapses durchschnittlich etwa 0,2 p. C. und nimmt man an, dass 2000 Pfd. Stroh pro Morgen geerndtet werden, so enthalten diese noch 4 Pfd. Phosphorsäure. Zusammen würde also der Morgen 13 Pfd. dieser Säure bei einer solchen Erndte von Raps hergeben.

Wenn man die Ackerkrume zu 9 Zoll mächtig annimmt, so enthält ein Morgen von 180 □Rth. oder 25920 □Fuss eine Ackerkrume = 19,440 Cub.-Fuss.

Es verhält sich aber das Gewicht eines Volumens thonhaltiger Ackererde, die bei 100° C. getrocknet worden, zu dem eines gleichen Volumens Wassers wie 1,47 : 1 und das eines Volumens Sand, der bei derselben Temperatur getrocknet ist, zu dem des Wassers wie 1,507 : 1; ferner das eines Volumens Gartenerde, gleichfalls bei dieser Temperatur getrocknet wie 1,44 : 1. Nimmt man für Ackererden im Allgemeinen das Verhältniss von 1,5 : 1 an, so wiegt ein Cub.-Fuss Ackererde, die bei 100° C. getrocknet ist, 99 Pfd., oder in runder Zahl 100 Pfd. Hiernach würde die Ackerkrume eines Morgens, wenn sie bei 100° C. getroeknet wäre, 1,944,000 Pfd. wiegen. Von dieser müssten jene 13 Pfd. Phosphorsäure hergegeben werden. Es muss folglich der Boden für eine Ernte, wie sie oben angenommen, auch mindestens diese Quantität oder 0,00066 p. C. seines Gewichts von derselben enthalten. Die vorliegenden Analysen zeigen offenbar, dass die Bestimmung dieser Substanz in den Ackererden bis auf 0,00066 p. C. nicht möglich ist.

Dies ist ein Resultat, das auch schon vor der Ausführung derselben bekannt war. Allein es war zweifelhaft, ob nicht der

Boden eine sehr viel grössere Menge der einzelnen Substanzen enthalten müsse, als die Pflanze zu ihrer Entwickelung bedarf. Hierüber gewähren die vorliegenden Analysen, besonders weil sie in so grosser Menge angestellt sind, einen Aufschluss.

Betrachtet man z. B. die Analysen des Bodens No. V. von Cartlow, so stimmen alle drei darin überein, dass dieser Boden nur sehr geringe Quantitäten von Phosphorsäure enthält. Nämlich nach der von:

Dr. Brödecker	0,006	p. C.
Professor Marchand	0,007	„
Dr. Trommer	0,009	„
Mittel	0,0073	p. C.

Der Ertrag von Raps war daselbst im ersten Jahre nur mässig. Im zweiten Jahre war er noch geringer, im dritten aber ist er, statt ferner abzunehmen, bedeutend gestiegen.

In den drei Jahren sind nämlich geerndtet worden pro Morgen:

Im Jahre.	Körner.	Stroh.	Kaff.
1846	216 Pfd	2,372 Pfd.	400 Pfd.
1847	88 „	1,600 „	292 „
1848	600 „	2,460 „	632 „
zusammen =	904 Pfd.	6,432 Pfd.	1,324 Pfd.

Die Analyse des Rapssamens der 1846 in Cartlow geerndtet worden, weist einen Aschengehalt von 4,89 p. C. und in diesem einen Gehalt an Phosphorsäure von 44,9 p. C. nach, woraus sich ergeben würde, dass dieser Raps 2,2 p. C. seines Gewichts an Phosphorsäure enthält. Das Stroh, welches in demselben Jahre geerntet worden, zeigte einen Aschengehalt von 3,5 p. C. und darin 7,6 p. C. Phosphorsäure. Es enthält folglich das Stroh 0,26 p. C. seines Gewichts von dieser Säure. Nimmt man an, dass die Zusammensetzung des Rapses in den 3 Jahren sich nicht geändert habe, so enthielten die 904 Pfd. Körner 19,88 Pfd. und die 6432 Pfd. Stroh 16,72 Pfd., zusammen 36,60 Pfd. Phosphorsäure, wobei die in den Abgängen oder dem Kaff enthaltene gar nicht in Rechnung gezogen ist. Diese 36,60 p. C. bilden von dem Gewicht der Ackerkrume 0,018 p. C., während die Analysen 0,0073 p. C. in diesem Boden nachweisen. Es geht daraus hervor, dass die Pflanzen keine sehr viel grössere Mengen von einer Substanz im Boden vorzufinden brauchen, als sie zu ihrer Entwickelung bedürfen.

Gerade für diese Stelle, nämlich für Cartlow, wo der Gehalt an Phosphorsäure im Boden so gering ist, und durch alle 3 Analysen so übereinstimmend angegeben ist, wird es von besonderem Interesse sein, zu verfolgen, wie lange der Anbau des Rapses wird fortgesetzt werden können, so wie namentlich auch, ob der Gehalt an Phosphorsäure in dieser Frucht abnehmen wird oder nicht.

Das Preussische Landes-Oekonomie-Kollegium hat auch die auf den Versuchsstücken im ersten Jahre des Versuchs 1846 erzeugten Produkte, sowohl Körner als Stroh, so wie auch den zur Aussaat verwendeten Raps und die Erbsen auf ihre mineralischen Bestandtheile untersuchen lassen. Auch hierbei hat sich der grösste Theil der oben erwähnten Chemiker mit noch wenigen Andern betheiligt. Um die Resultate, welche sie erhalten haben, vergleichbar zu machen, schien es wünschenswerth, die Kohlensäure, die in den Aschen aufgefunden worden ist, ganz zu vernachlässigen, weil die Quantität derselben, namentlich bei Aschen, die Kalk enthalten, durch unwesentliche Umstände, besonders durch die Temperatur, welche bei der Einäscherung stattgefunden hat, sehr verändert ausfallen kann. Es hat deshalb für die meisten Analysen die procentische Zusammensetzung, nach Fortlassung der Kohlensäure, von Neuem berechnet werden müssen, und ist in Uebereinstimmung hiermit auch der gesammte Aschengehalt abgeändert, so dass in ihm die Kohlensäure nicht mit enthalten ist. Der Gehalt von Schwefel ist zwar von einigen Chemikern angegeben worden; da derselbe jedoch nur durch Oxydation und Bestimmung der Schwefelsäure, von welcher dann die in der Asche gefundene Schwefelsäure abgezogen wird, ermittelt werden kann, so sind die Resultate in Betreff dieser Substanz nicht sehr sicher und deshalb haben auch die meisten Chemiker diese Bestimmung unterlassen. Es schien daher auch nicht rathsam, die wenigen vorhandenen Angaben in die Zusammenstellung aller Analysen mit aufzunehmen.

Der Sand, den Einige angegeben haben, ist überall fortgelassen, und danach, wo es nothwendig war, die procentische

Zusammensetzung berechnet worden. Ausserdem war in mehreren Analysen das Chlor nicht als solches, sondern in Verbindung mit Kalium oder Natrium angegeben. Um aber die Quantität des Chlors in dem Samen oder dem Stroh, die an verschiedenen Stellen gebaut sind, vergleichen zu können, war es nöthig, dasselbe für sich aufzuführen. Dann aber mussten Kalium und Natrium als oxydirt betrachtet werden, und dadurch hat sich die gesammte Quantität der Bestandtheile um die dem Chlor entsprechende Sauerstoffmenge vermehrt.

Die so berechneten Analysen sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Denselben sind die von anderen Chemikern früher ausgeführten Analysen von Erbsen und Raps vorausgeschickt.

Analysen,

die früher ausgeführt worden sind.

	Erbsen-Körner.				Erbsen-Stroh.	Raps (Brassica napus.)
Von:	Giessen.	Holland.	Kurhessen.	Elsass.	Duderstadt.	
Untersucht durch:	Fresenius (Lieb. Ann. d. Ch. L. 868.)	Bichon. (Lieb. Ann. d. Ch. L. 868.)	Thon. (Lieb. Ann. d. Ch. L. 868.)	Boussingault (Econ. rural II. p. 327).	Hertwig*) (in Liebig's Annal. XLVI. S. 114.)	Müller, (Erdmann u. Marchand's Journal XXXVIII. S. 29.)
Chlor	2,24	0,31	1,55	1,13	3,75	
Schwefelsäure	4,91	3,56	4,28	4,84	6,64	0,77
Phosphorsäure	34,50	34,57	34,01	31,00	9,35	41,68
Kieselsäure		0,25	0,29	1,54	10,50	1,52
Eisenoxyd	1,05	0,96	1,94	Spur	0,52	2,84
Manganoxyd						
Thonerde					0,52	
Kalkerde	5,91	2,46	2,70	10,39	39,37	14,63
Talkerde	6,43	8,60	6,91	12,24	7,60	11,96
Kali	39,51	34,19	35,20	36,31	11,63	21,34
Natron	5,95	12,86	11,67	2,56	9,83	5,26
	100,50	97,76	98,55	100,01	99,71	100,00

*) Hertwig hat auch die Asche eines Erbsstrohes von Mühlhausen in Thüringen untersucht, indess giebt er Kali und Natron zusammen, und zwar als kohlensaure Salze an, so dass es unmöglich ist die Resultate mit den hier angegebenen vergleichbar zu erhalten.

Erbsen.

Von:	Frankenfelde, die auf sämmtlichen Stellen zur Aussaat verwendet sind.		II. Wollup.	III. Bresdau.	IV. Neuensund.	Carmow.
Untersucht durch:	Hr. Bromeis im Labor. des Prof. H. Rose.	Hr. Eichhorn im Labr. des Prof. Magnus.	Prof. Rammelsberg in Berlin.	Hr. Nitzsch, Apotheker in Marienwerder.	Im Labor. des Prof. v. Liebig.	chand in Halle.

Körner.

Gesammtmenge der Asche.	2,1	2,61	3,25	4,27	3,40	2,9
Diese enthält:						
Chlor	1,75	1,56	1,97	2,48	3,31	0,3
Schwefelsäure	0,43	1,18	0,45	4,71	1,78	3,
Phosphorsäure	46,30	41,22	40,88	31,39	33,69	34,
Kieselsäure	0,44	0,39	0,33		0,76	1,
Eisenoxyd	0,52	0,59		} 3,83	0,63	0,4
Manganoxyd	0,17					
Thonerde	0,17					
Kalkerde	8,16	5,63	4,80	3,44	4,63	2,8
Talkerde	9,70	7,46	8,12	9,19	8,41	9,6
Kali	31,21	42,64	43,44	45,52	43,22	45,3
Natron					3,57	
Phosphors. Kalk u. Talkerde	1,31					
Kupferoxyd	0,12					
Summa:	100,38	100,67	99,99	100,56	100,00	97,9

Stroh.

Gesammtmenge der Asche			3,48	3,62	3,39	3,9
Chlor			8,65	5,53	6,80	3,77
Schwefelsäure			8,48	5,54	5,04	3,59
Phosphorsäure			11,14	6,31	4,32	7,36
Kieselsäure			0,75	2,32	3,57	5,15
Eisenoxyd			0,59	} 3,53	0,57	0,99
Manganoxyd						
Thonerde						
Kalkerde			36.94	36,25	40,10	47,10
Talkerde			8,39	8,42	8,00	10,77
Kali			9,92	33,49	30,23	22,27
Natron			15,13		1,37	1,19
Kupferoxyd						
Summa:			99,99	101,39	100,00	102,19

Erbsen.

…	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.
…	Laasan.	Turwe.	Wegeleben.	Frankenfelde.	Jurgaitschen.	Neuhof.	Havixbec.	Dalheim.
Prof. Stein-	Prof. Schulze in Eldena.	Prof. Rammelsberg in Berlin.	Dr. Krocker in Proskau.	Hr. Weber im Labor. des Prof. H. Rose.	Dr. Heintz in Berlin.	Prof. Erdmann in Leipzig.	Prof. Schulze in Eldena.	Dr. Städler im Labor. des Prof. Wöhler in Göttingen.
Körner.								
,19	2,53	2,27	2,69	1,61	3,11	3,34	2,78	3,01
,12		1,59	2,55	6,50	1,58		0,13	1,91
,15	4,67	0,69	9,46	0,18	1,79	4,17	0,04	1,15
,65	39,50	34,28	30,14	38,42	37,64	44,42	44,41	Phos- 38,35
,28	0,44	0,73	0,47	0,49	2,63		0,20	phor- 0,66
,97	0,32	1,15	0,29	0,77	0,79	1,47	0,32	saures 1,37
,81	4,09	6,75	3,74	4,76	12,97	2,21	2,71	4,64
,60	8,37	9,01	8,12	7,77	6,54	7,03	7,35	6,79
9,12	39,73	45,57	42,06	39,88	36,12	40,70	43,66	44,64
2,49	1,27	0,64	2,51	2,46				
		0,19						
,19	98,39	100,00	99,34	101,23	100,06	100,00	98,82	99,51
Stroh.								
,80	3,90	6,59	6,49	3,91	5,28	7,57	3,76	3,38
8,51	2,38	16,16	9,08	2,74	10,83	14,77	2,22	3,69
6,85	4,41	7,02	16,02	0,76	8,28	7,18	1,81	3,15
9,85	11,99	8,42	3,34	18,15	4,70	7,60	15,37	7,79
5,82	21,35	9,77	0,56	8,03	3,29	8,32	2,80	2,30
1,96	2,04	0,32	0,90	1,75	1,65	1,56		2,23
1,45	32,98	17,30	26,46	36,44	36,36	21,02	36,66	46,09
5,31	4,53	3,29	13,89	8,73	12,86	4,27	5,85	4,84
3,31	17,09	35,85	19,92	22,71	0,35	36,52	29,96	29,95
5,37	3,23	1,71	8,17	1,31	24,16	1,66	5,86	0,22
		0,16						
0,43	100,00	100,00	98,34	100,62	102,48	102,90	100,53	100,26

Raps.

Von:	Beesdau, der zur Aussaat auf allen 14 Stellen benutzt worden.		II. Wollup.	III. Beesdau.	IV. Neuensund.	V. Cartlow.
Untersucht durch:	Prof. Rammelsberg in Berlin.	Prof. Erdmann in Leipzig.	Prof. Rammelsberg in Berlin.	Dr. Hagen in Berlin.	Im Labor. des Prof. v. Liebig in Giessen.	im Labor. d. Prof. Wöhler.
Körner.						
Gesammtmenge der Asche:	3,36	4,03	4,44	4,73	5,19	4,8[illegible]
Diese enthält:						
Schwefel						
Chlor	0,11		0,11	fehlt	0,52	0,10
Schwefelsäure	0,59	0,73	0,54	0,29	6,75	1,22
Phosphorsäure	44,15	47,49	46,98	44,31	39,14	44,8[illegible]
Kieselsäure	0,83		1,13	fehlt	5,99	1,1[illegible]
Eisenoxyd	1,00	2,40	0,63	5,62	1,71	0,84
Manganoxyd						0,23
Thonerde						
Kalkerde	15,89	14,65	13,20	26,46	11,81	14,48
Talkerde	12,95	12,03	11,65	21,46	11,08	13,14
Kali	24,38	22,70	25,75	1,85	22,46	23,98
Natron	0,10				0,53	
Summa:	100,00	100,00	99,99	99,99	99,99	100,0[illegible]
Stroh.						
Gesammtmenge der Asche:			4,363		6,008	3,51
Chlor			23,81	5,79	6,99	10,00
Schwefelsäure			9,08	4,21	10,45	8,00
Phosphorsäure			5,69	7,08	4,79	7,63
Kieselsäure			1,00	5,08	4,65	3,02
Eisenoxyd			Spur	0,21	1,59	1,89
Manganoxyd						0,27
Thonerde						
Kalkerde			23,95	43,62	28,65	32,79
Talkerde			3,06	8,97	4,98	4,67
Kali			9,71	16,34	36,90	9,83
Natron			23,68	8,69	1,00	24,17
Summa:			99,98	99,99	100,00	102,27

Raps.

	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.
	Laasan.	Turwe.	Wegeleben.	Franken-felde.	Jurgait-schen.	Neuhof.	Havixbec.	Dalheim.
		Dr. Heintz in Berlin.		Hr. Weber im Labor. des Prof. H. Rose in Berl.	Hr. Nitzsch, Apotheker in Marienwerder.	Dr. Krocker in Proskau.	Prof. Schulze in Eldena.	Dr. Sonnenschein in Berlin.
Körner.								
		4,90		2,44	4,87	4,4	4,79	4,18
Es sind keine Körner geerntet	Es sind keine Körner geerntet worden.	Spur	Der Raps war, als er zur Analyse vertheilt werden sollte, verdorben.	0,06	0,30			0,98
				1,36	6,06	2,72		1,88
		47,30		41,45	36,75	40,07	40,68	44,16
		0,69		0,71		1,40	0,80	1,64
		2,92		0,75	16,14	3,34	1,12	2,66
		15,95		11,37	6,36	12,95	16,56	27,82
		10,86		13,05	11,82	13,57	10,45	8,22
		21,35		29,49	21,85	25,19	27,49	13,65
		0,93		1,77		0,34	2 41	
		100,00		100,01	99,88	99,98	99,51	100,01
Stroh.								
		5,72		2,85	4,28	5,181	3,976	3,806
		16,19		4,13	4,88		4,79	3,00
		7,01		1,05	12,43	8,82	5,04	9,07
		5,85		5,62	3,05	9,54	11,82	7,66
		1,14		11,88		17,12	3,57	7,81
		0,83		2,17	5,52	1,59	13,96	1,75
		19,66		31,00	24,39	21,31	26,03	30,61
		6,16		9,27	10,31	3,94	2,78	5,13
		36,45		33,04	38,76	33,64	24,31	35,79
		7,12		2,84		4,03	7,70	Spur
		100,41		101,00	99,94	99,99	100,00	100,82

Man darf bei der Beurtheilung dieser Analysen nicht unberücksichtigt lassen, dass die Methode der Aschen-Bestimmung in den organischen Körpern erst in der neuesten Zeit vervollkommnet worden ist, und dass der grösste Theil der vorliegenden Analysen noch nach den weniger vollkommenen Methoden ausgeführt ist. Hiervon mag daher ein Theil der Verschiedenheiten rühren, die sich zwischen den Resultaten zeigen, welche für dieselbe Frucht, wenn sie auf verschiedenem Boden gewachsen ist, enthalten sind. Ein anderer Grund für dieselben möchte darin zu suchen sein, dass es schwer ist, die Körner, besonders aber das Stroh von dem anhaftenden Erdreiche vollständig zu befreien, zumal wenn dieses thonhaltend ist.

Da jedoch die Analysen hier in so grosser Menge vorliegen, so wird man auf gewisse Ansichten über das Vorkommen der mineralischen Bestandtheile in den Pflanzen geführt, die, wenn sie auch noch nicht vollkommen begründet sind, doch schon jetzt hervorgehoben zu werden verdienen. Es scheint nämlich die Quantität der Asche in den Körnern viel constanter zu sein, als in dem Stroh, und eben so erscheint auch die Zusammensetzung der Asche der Körner viel gleichförmiger als die der Asche des Strohs. Namentlich stellt sich dies heraus, wenn man die Quantitäten der Phosphorsäure und des Chlors in den Aschen des Strohs unter sich, und eben so die der Körner unter sich vergleicht. Bei den Rapskörnern erreicht z. B. der Chlorgehalt in keiner Analyse auch nur 1 p. C., während derselbe im Rapsstroh schwankt von 23,8 bis zu 3 p. C. Aber nicht nur sind die Extreme viel geringer, sondern auch das Schwanken von einer Analyse zur anderen ist bei den Körnern viel geringer als bei dem Stroh, sowohl für Raps als für Erbsen. Dies Ergebniss, worauf man bis jetzt, so viel ich weiss, noch nicht aufmerksam gemacht hat, ist übrigens wohl erklärlich, denn es ist mindestens wahrscheinlich, dass die Wurzeln der Pflanze von den ihnen im Boden dargebotenen Salzen eine grössere Menge aufnehmen, wenn ihnen diese reichlicher dargeboten werden, als wenn dies nicht der Fall ist. Deshalb aber werden die einzelnen Organe der Pflanze doch nur so viel von diesen Salzen wirklich assimiliren, als sie für ihre Entwickelung bedürfen; die grössere Menge der Aschen in dem Stroh würde nach dieser Betrachtung von den noch nicht verarbeiteten Säften herrühren, welche sich in demselben bewegen.

Eine vollständige Gleichheit in der Zusammensetzung der Aschen ist man übrigens nach den vorliegenden Analysen auch für die Körner nicht berechtigt anzunehmen. Wenn eine Verschiedenheit derselben je nach dem Boden, auf dem sie, so wie nach den verschiedenen Jahren, in denen sie kultivirt sind, stattfindet, so würde eine solche auch ganz analog sein mit den entsprechenden Erscheinungen, welche wir sonst in der organischen Natur beobachten. Denn auch bei den Thieren finden wir die Fleisch- und Fettmasse im Verhältniss zu den Knochen verschieden, und weshalb sollte nicht eben so auch bei den Pflanzen die Ausbildung gewisser Organe vorzugsweise stattfinden, je nach der Nahrung, welche dieselben vorfinden. Dass einzelne *organische* Bestandtheile sich nach Verschiedenheit des Bodens und der Jahre verschieden ausbilden, ist bekannt, und es braucht nur an den verschiedenen Gehalt des Oels im Raps erinnert zu werden. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, dass diesem entsprechend auch eine verschiedene Aufnahme der anorganischen Theile stattfindet. Auffallend ist aber, dass nicht gerade die Samen, deren Stroh besonders reich an einer mineralischen Substanz ist, diese vorzugsweise enthalten. So weisen z. B. die Analysen in den Erbsen No. VIII von Turwe eine grössere Menge von Kalk als in allen anderen nach, nämlich 6,75 p. C., während die Asche des Strohs die geringste Menge Kalk von allen anderen untersuchten Arten von Erbsstroh enthält, nämlich 17,3 p. C. Auch wenn man die gesammte Menge der Aschen dabei berücksichtigt, so gestaltet sich das Verhältniss nur wenig anders. Denn der Aschengehalt des Strohs No. VIII. ist zwar etwas hoch, nämlich 6,59 p. C., dagegen ist der der Körner, 2,27 p. C., nicht höher, als bei allen anderen. Aehnliche Beispiele lassen sich viele anführen; so enthalten die Erbsen No. X. von Frankenfelde mehr Chlor als alle übrigen, nämlich 6,5 p. C., während das Stroh nur sehr wenig enthält, 2,74 p. C., und weder ist der Aschengehalt dieser Körner noch des Strohs besonders abweichend von dem der übrigen.

Eben so auffallend ist es, dass die grössere Aufnahme gewisser Substanzen im Stroh nicht im Zusammenhange steht mit der Zusammensetzung des Bodens, wie dies eine Betrachtung der entsprechenden Boden-Analysen zeigt. Gewiss wäre es höchst

interessant zu erfahren, welches die geringsten Mengen von gewissen organischen Substanzen sind, die eine Pflanze zu ihrem Bestehen bedarf, da es offenbar eine Grenze in dieser Beziehung giebt. Die in Rede stehende Untersuchung möchte vorzugsweise geeignet sein, hierüber Auskunft zu gewähren; denn wenn der Raps und die Erbsen noch mit viel geringeren Quantitäten von organischen Bestandtheilen bestehen können, als die vorliegenden Analysen in ihnen nachweisen, so werden gewiss in denjenigen Früchten dieser Art dieselben sich in geringster Menge vorfinden, die nach mehrjähriger Kultur auf demselben Felde, ohne dass diesem Dünger zugeführt worden ist, erhalten sind. Wenn daher der gegenwärtige Versuch fortgeführt wird, und man nach einigen Jahren die Früchte immer wieder untersucht, so wird sich gewiss herausstellen, ob und bis wie weit die Quantitäten der anorganischen Stoffe in der Pflanze sich überhaupt vermindern können *).

Aber nicht nur in dieser Beziehung wird es von besonderem Interesse sein, diese Untersuchung fortzuführen, sondern der fortgesetzte Anbau dieser Früchte wird ohne Zweifel auch Aufschluss gewähren über die verschiedenen Umstände, welche die Nothwendigkeit des Fruchtwechsels bedingen, wofür die bis jetzt vorliegenden Ernteberichte schon einzelne Andeutungen enthalten.

Berlin, im Mai 1849.

---

*) Liebig hat in seiner Agrikulturchemie 6. Aufl. S. 91. die Behauptung aufgestellt, dass die Quantität der Basen, die in einer Pflanze mit organischen Säuren verbunden sind, und die sich in der Asche als kohlensaure Salze vorfinden, stets dieselbe, also unabhängig von der Beschaffenheit des Bodens sei. Die verschiedenen Basen, wie Kali, Natron, Kalk, Magnesia könnten sich in ihren Verbindungen mit diesen Säuren ersetzen, so dass die Summe der Aequivalente derselben, oder die Summe ihres Sauerstoffs für dieselbe Pflanze constant sei. Die Vergleichung der Analysen von der Asche des Fichtenholzes, die von Saussure und von Berthier ausgeführt sind, hat ihn zu diesem Resultate geführt. Er sagt indess, dass es genauer und zuverlässiger Untersuchungen der Asche von Pflanzen derselben Art, welche auf verschiedenem Boden gewachsen sind, bedürfe, um zu entscheiden, ob diese merkwürdige Thatsache sich zu einem bestimmten Gesetze gestalte: ob nämlich jede Pflanzenfamilie durch eine gewisse unveränderliche Zahl charakterisirt werde, welche der Ausdruck des Sauerstoffs der Basen ist, die in der Form von pflanzensauren Salzen ihrem Organismus angehören.

Die vorliegenden Analysen widersprechen dieser Ansicht, denn wenn man von den basischen Oxyden, welche in den Aschen enthalten sind, die Quantitäten in Abzug bringt, welche die mineralischen Säuren, die Phosphorsäure, die Schwefelsäure und das Chlor zu ihrer Sättigung bedürfen, so ist der Sauerstoff des Restes weder für den Raps, noch für die Erbsen noch für das Stroh von einer dieser Pflanzen constant.

Zanthopikrin nennen, gelöst hat, wird durch gewaschene Thierkohle entfärbt und verliert seinen Geschmack; siedender Alkohol zieht aber aus der Kohle des Zanthopikrin aus, was durch verdünnte oder concentrirte Schwefelsäure nicht bewerkstelligt werden kann.

Im Jahre 1831 veröffentlichte Ludwig Holph eine grosse Anzahl von Versuchen, die mit Pflanzen- und Thierkohle angestellt worden waren; den Resultaten von Warrington und Labourdais entgegengesetzt, operirte dieser Chemiker weder mit Infusionen noch Abkochungen, sondern wendete nur Lösungen an, die aus 60 Grm. destillirtem Wasser und 1 Grm. bitterem Extrakt auf 4 Grm. Kohle bestanden.

Rhigini gab vor sechs bis sieben Jahren die Anwendung der Thierkohle als ein gutes Mittel an, den Bitterstoff des Wermuths zu erhalten.

Ungeachtet aller Versuche blieb die Eigenschaft der Kohle, bittere Stoffe aufzunehmen, bis zum Jahr 1845 unbeachtet, bis Warrington die Aufmerksamkeit der Chemiker von Neuem auf dieselbe lenkte. Dieser Chemiker war von einem Londner Brauer beauftragt, ein sicheres und schnelles Mittel ausfindig zu machen, grosse Mengen eines braunen Bieres zu entfärben und demselben das Aussehn von hellgelbem Ale zu geben. Warrington wendete dazu Kohle an, das Bier wurde zwar sogleich entfärbt, es war aber auch fade und unschmackhaft geworden. Ein so unerwartetes Resultat gab Veranlassung zu Versuchen mit Aufgüssen von Hopfen, Wermuth, Abkochungen von Gentian, *Nux vomica* und selbst Aloë; alle diese Flüssigkeiten verloren ihren bitteren Geschmack, nur der einzige von *Nux vomica* widerstand.

Weppen dehnte die Untersuchungen von Warrington auch auf Abkochungen von Columbo, Quassia, Cascarille und Wasserklee aus und erhielt gleiche Resultate.

Zu gleicher Zeit machte Chevallier bekannt, dass die Salze organischer Substanzen aus Flüssigkeiten, mehr oder minder leicht und vollständig durch Behandeln derselben mit Thierkohle in der Wärme, entfernt werden können und dass in einigen Fällen die absorbirende Eigenschaft der Kohle vortheilhaft zu benutzen sei, um in Flüssigkeiten enthaltene giftige Substanzen zu isoliren.

Garrod schlägt die Kohle als sicheres Gegengift aller Alkaloïde vor; keiner seiner Versuche ist indess mit lebenden Thieren angestellt worden.

Labourdais endlich bediente sich*) der Kohle zur Darstellung gewisser Alkaloïde. Als er auf diese Weise einer Abkochung von *Ilex aquifolium* die Bitterkeit entzogen hatte, konnte er, durch Behandeln der getrockneten Kohle mit siedendem Alkohol, Abdestilliren des Auszugs bis zur Syrupsconsistenz und Abdampfen bis zur Trockne, eine nicht krystallisirbare neutrale Substanz erhalten, welche er den Namen *Ilicin* gab. Durch gleiche Behandlung der Abkochungen von Meerzwiebel, Arnicablüthen, Columbowurzel und Coloquinten konnte Labourdais die Körper *Scillitin, Arnicin, Columbin* und *Colocynthin* darstellen.

Ich meinerseits konnte nach derselben Methode folgenden Flüssigkeiten ihren bitteren Geschmack entziehen: einer wässrigen Lösung von Strychnin und schwefelsaurem Chinin, einer Abkochung von Buxbaum, Beinwellwurzel (*Symphytum officinale*) und Simaruba, der Tinktur der Columbo, Sarsaparille, Dulcamara, China, des Rhabarbers u. s. w.

Benzoë-, Kino- und Gummi-Guttätinktur wurde so sehr von ihren harzigen Bestandtheilen befreit, dass das Filtrat durch Wasser nicht mehr getrübt wurde.

Um zu erfahren, ob andere poröse Substanzen diese Eigenschaft nicht mit der Kohle gemein haben, versuchte ich Bimstein, ohne genügende Resultate zu erlangen. Mit Hülfe von Platinmohr konnte ich aber einer grösseren Anzahl von Tinkturen den Geschmack und die Farbe entziehen; bei der Columbotinktur war dies am meisten der Fall; zwei Grammen Platinmohr nahmen acht Grammen Tinktur allen Geschmack, nebenbei hatte sich noch Aldehyd und Essigsäure erzeugt. Die Wirkung des Platinmohrs scheint aber bald aufzuhören und steht keineswegs im Verhältniss zu der Kraft, die man in Betracht seiner ausserordentlichen Porosität und Zertheilung erwarten könnte; deshalb glaube ich, dass die erwähnte Eigenschaft der Kohle nicht allein

*) S. dieses Journ. XLVIII, 374.

von der Porosität, sondern auch von einer eigenthümlichen Affinität herrühren mag.

XLVII.
Dritte Reihe der Versuche, um die Menge der Kohlensäure zu bestimmen, welche vom Menschen in einer gewissen Zeit ausgeathmet wird.

Von

E. A. Scharling.

Schon vor mehreren Jahren fing ich eine Reihe von Untersuchungen an, deren Zweck war, ausfindig zu machen, wie viel Kohlensäure der Mensch in einer bestimmten Zeit verliert.

Derartige Untersuchungen sind in den letzten Jahren gewissermassen ein Lieblingsthema vieler Chemiker und Physiologen gewesen; aber nichts destoweniger liegen noch manche Fragen zu beantworten vor. So hat es bis dahin an Versuchen gefehlt, welche die Frage ins Klare bringen könnten, ob die von arbeitenden Personen in grösserer Menge ausgeathmete Kohlensäure wirklich während der Arbeit selbst, oder erst später verloren geht.

Eine neue Frage trat sodann auf, als Aetherdampf und mehrere dergleichen Betäubungsmittel von Aerzten angewandt wurden. Zwar machten einige französische Autoren in einer vorläufigen Ankündigung bekannt, dass die Menschen während der Aetherisation mehr Kohlensäure verlören als gewöhnlich; indess steht diese Angabe im Widerspruch mit älteren Versuchen wonach man eher einen geringern Verlust an Kohlensäure erwarten sollte, wenn ein Mensch oder ein Thier in bewusstlosem Zustande daliegt. — Gleichfalls war es wünschenswerth, durch direkte Versuche ausfindig gemacht zu sehen, welchen Einfluss eine längere Zeit hindurch fortgesetzter Genuss des Branntweins auf die Respiration hat.

Im Folgenden will ich versuchen einige dieser Fragen zu

beantworten; vorher muss ich mir aber erlauben die Gründe anzuführen, weshalb ich meine frühere Art und Weise, die Menge der verloren gehenden Kohlensäure zu bestimmen, bei folgenden Versuchen etwas verändert habe. Ich erfuhr nämlich von Berzelius während seines letzten Aufenthaltes bei uns im Sommer 1847, dass ihm Reiset mitgetheilt habe, dass er und Regnault sich vereinigt hätten, eine neue Reihe von Respirations-Versuchen anzustellen, wobei sie meine Idee, die Personen in passende Apparate einzuschliessen, benutzt hätten, dagegen aber die Zusammensetzung der ausgeathmeten Luft auf eine, etwas abweichende Weise bestimmt. Ihre Resultate sollen von meinen abweichen, was Reiset einer unvollständigen Absorption der Kohlensäure in meinen Röhren zuschrieb. In den *Comptes rendus* No. 1 1847 *) findet sich eine Nachricht über den Anfang der Versuche Regnault's und Reiset's, die jedoch nur mit Thieren angestellt sind. So viel ich daraus ersehen konnte, war ihr Apparat zum Versuch mit Menschen damals noch nicht fertig, und es ist mir gänzlich unbekannt, ob sie später ihre Versuche fortgesetzt haben. Diese Nachrichten und zugleich die Ueberzeugung, dass alle Versuche, die darauf ausgehen, die Luftmenge in hohen Glasglocken durch Messen zu bestimmen, vielen fast unüberwindlichen Schwierigkeiten ausgesetzt sind, veranlassten mich zu erwägen, ob es nicht möglich sein sollte, alles Messen fast zu vermeiden, und dagegen bloss durch Wägen die Menge Kohlensäure in einer bestimmten Menge Luft zu bestimmen. Das glaube ich durch folgende Veränderung in meinem Apparat erreicht zu haben. Anstatt der 9 Proberöhren, die früher in dem Respirationsbehälter selbst angebracht waren, wurden 4 Glasballons gebraucht, jeder von einem Raumumfange von etwa 300 Kubikzoll. Diese Glocken sind mit Hähnen versehen, die so eingerichtet sind, dass durch eine Zuflussröhre tropfenweiss Oel in den Ballon fliessen kann, während die in demselben befindliche Luft aus einer Seitenöffnung, die ebenfalls mit einem Hahne versehen ist, herausgeht. Auch ist in jedem Ballon ein Thermometer mit so grossen Graden angebracht, dass man leicht von aussen Theile der Grade lesen kann. Diese Ballons wer-

*) Journ. XLVI, 50. Die vollständige Abhandlung *Ann de chim. et de phys. XXVI, 299 – 520.*

den folgendermassen benutzt. Die Luft wird so viel wie möglich ausgepumpt und die Menge der zurückgebliebenen Luft wird nach dem Barometer der Luftpumpe und dem Thermometer, der im Ballon ist, bestimmt. Drei der Ballons werden angebracht in Verbindung mit Bleiröhren, die luftdicht in den Respirationsbehälter so eingesetzt sind, dass einer oben eingeht, einer unten und einer in der Mitte.

Der vierte Ballon dient nur dazu, zu bestimmen, wie viel Kohlensäure sich in der Luft ausserhalb des Behälters findet, wenn der Versuch anfängt. Der Anfang des Versuchs wird von dem Augenblick an gerechnet, wo die Person in den Behälter tritt und die Thür geschlossen ist. Da das Anbringen der Schrauben selten über 1½ bis 2 Minuten dauert, und der Aspirator, der mit dem Respirationsbehälter verbunden ist, geöffnet wird, so kann keine Kohlensäure dadurch verloren gehen. Wenn der Versuch aufhört, so werden die Hähne an allen drei Ballons gleichzeitig geöffnet, und da die Oeffnung der Hähne sehr gross ist strömt die Luft in weniger als einer halben Minute hinein.

Um die Menge der Kohlensäure in jedem Ballon zu bestimmen, wird die in demselben befindliche Luftmasse sehr langsam erst durch eine mit Asbest und Schwefelsäure versehene U förmige Röhre, um alle Feuchtigkeit aufzunehmen, getrieben und darauf durch einen Liebig'schen Kaliapparat, eine U förmige Röhre mit Asbest und Schwefelsäure. Die erste der letztgenannten Röhren dient zur Aufnahme der von den Kaliapparaten mitgerissenen Wassermenge, und die letzte nur zu einer Controle, denn das Gewicht derselben darf nicht viel verändert werden, wenn der Versuch gehörig angestellt ist. Da die Luft im Ballon nur eine verhältnissmässig geringe Menge Kohlensäure enthält, so ist es durchaus nothwendig für ein hinlänglich langsames Durchströmen in die Kaliröhren zu sorgen. Gewöhnlich vergingen dazu zwischen 36 bis 48 Stunden ununterbrochen für jeden Ballon. Dass man mehr Ballons neben einander stellen kann, folgt von selbst. Dadurch dass man Zufluss-Röhren von bedeutendem Inhalte anwendet, ist es möglich für ein beständiges Herabfliessen des Oels zu sorgen, ohne dass man fortwährend braucht zugegen zu sein.

Der Raumumfang eines jeden Ballons ward dadurch bestimmt, dass gewogen wurde, wie viel Oel er bei einem bestimm-

ten Wärmegrade enthielt. Nachdem auf diese Weise die Fehlerquellen entfernt waren, die durch falsche Messungen der Luftproberöhren bei jedem einzelnen Versuche entstehen könnten, blieb noch übrig, sich Sicherheit darüber zu verschaffen:

1) ob der gebrauchte Respirationsbehälter gehörig dicht war und ob die Absorptionsapparate wirklich Rechenschaft über die Zusammensetzung der Luft im Behälter gaben;

2) ob das gebrauchte Oel eine erkennbare Menge Kohlensäure aufnehmen und dabei ein falsches Resultat hervorbringen könnte;

3) ob nicht eben das Einschliessen der Personen bewirken könnte, dass sie weniger Kohlensäure ausathmeten, als wenn sie ausserhalb des Behälters wären.

Die letzte Frage bin ich nur im Stande gewesen zum Theil zu beantworten, dadurch dass ich die Zeit des Aufenthalts der Personen im Behälter auf 15 bis 20 Minuten verkürzte. Ich mache nämlich den Schluss: falls der Aufenthalt im Respirationsbehälter eine schwächere Respiration verursachte, so wird dieser Einfluss sich durch einen längeren Aufenthalt im Behälter stärker zeigen, als durch einen kürzeren; es müsste also verhältnissmässig mehr Kohlensäure bei den Versuchen, die kürzer dauerten gefunden worden sein, als bei denen, die länger dauerten. Da indessen dies nicht der Fall war, so wird die Vermuthung widerlegt, dass durch den Aufenthalt im Respirationsbehälter eine erkennbare Schwächung in der Respiration eintrete. Was die beiden ersten Fragen betrifft, so habe ich mir diese dadurch beantwortet, dass ich Versuche mit Stearinlichtern anstellte, indem ich ein bestimmtes Gewicht Stearinlichter in dem zugeschlossenen Respirationsbehälter verbrennen liess, und darauf die im Behälter befindliche Luft durchaus auf dieselbe Weise, als wenn Menschen wären eingeschlossen gewesen, untersuchte.

Bei einem solchen Versuche, wo 6,641 Gr. Lichte gebraucht wurden, fanden sich im Behälter 18,02 Gr. Kohlensäure. Bei einer elementaren Verbrennung derselben Lichter ergab sich, dass 0,3267 Gr. Lichter 0,8963 Gr. Kohlensäure und 0,377 Gr. Wasser gaben.

Das würde für 6,641 Gr. Lichter etwa 18,2 Gr. Kohlensäure geben. Demnach beläuft sich der mögliche Fehler auf

kaum $1\frac{1}{2}$ Procent. Indess dieser Fehler hat wirklich wenig zu bedeuten, denn der Fehler von $1\frac{1}{2}$ Kohlensäure macht nur 0,4 Procent in der Kohlenmenge, oder mit andern Worten, wenn man im Durchschnitt rechnet, dass eine erwachsene Mannsperson nach meinen Versuchen zu einer bestimmten Tageszeit z. B. um Mittag in einer Stunde 12 Gr. Kohlenstoff ausathmet, so wird diese Grösse durch Vermehrung mit 0,4 p. C. zu 12,048 Gr. Indess auf solche kleine Grössen, ja wenn sie auch drei- und sechsmal grösser wären, kommt es bei der Art Versuchen nicht an, wo es fast ganz unmöglich ist sich zu denken, eine und dieselbe Person mehrere Male nach einander dazu zu bringen ganz genau gleich viel Kohlensäure auszuathmen. Nachdem ich auf diese Weise mich davon überzeugt hatte, dass ich mit der hier beschriebenen Methode zu einem befriedigenden Resultate kommen konnte, ward mit einem Manne von einigen dreissig Jahren, der 8 L℔ 10 Pfd. wog, ein Versuch gemacht. Nachdem der Luftinhalt der 3 Ballons auf einen Druck von 336 Linien und 0° C. berechnet und ebenfalls die gefundene Menge Kohlensäure in jedem Ballon auf gleiche Verhältnisse reducirt war, wurde erhalten in

A	0,0487
B	0,0505
C	0,0530
	0,1522 Gr. Kohlensäure.

Dagegen fand sich in D, welches mit der Luft des Zimmers worin der Versuch gemacht wurde, gefüllt war, 0,0144 Gr. Kohlensäure, welches mit 3 multiplicirt, um gleichen Raumumfang mit den 3 anderen Ballons zusammen zu erhalten, 0,0432 ausmacht. Diese Grösse von 0,1522 Gr. abgezogen, erhält man 0,109 Gr., welches die Menge Kohlensäure war, die in dem Raume von 805 Kubikzoll oder der drei Ballons enthalten war. Dies gab für die ganze Menge Kohlensäure im Behälter 16,25 Gr. und da der Versuch nur 22 Minuten dauerte, würde es für 60 Minuten 44,3 Gr. Kohlensäure oder 12,06 Gr. Kohlenstoff werden.

Dieser Versuch stimmt hinreichend überein sowohl mit meinen früheren Versuchen, als mit Andrals und Gavarerts. Darauf ging ich daran zu bestimmen, wie viel Kohlensäure derselbe Mensch, der bei oben erwähntem Versuche ge-

braucht wurde, entwickelte, wenn er während des Versuches stark arbeitete. Zu dem Zwecke nahm er am 24 Febr. eine 3 Fuss lange Eisenstange, an deren einem Ende ein bedeutender Klumpen Eisen angebracht war, mit sich in den Behälter, und schwang diese während des Versuches hin und her, so dass er ganz in Schweiss kam.

Die Scheiben des Behälters wurden ganz mit Wasser bedeckt, so dass die im Behälter befindlichen Thermometer erst nachdem die Scheiben abgetrocknet, konnten abgelesen werden. Der Versuch dauerte 21 Minuten, und bei Bestimmung der entwickelten Kohlensäure fand sich, dass 50,85 Gr. Kohlensäure oder 13,87 Gr. Kohlenstoff entwickelt waren, welches für eine Stunde 39,63 Gr. Kohlenstoff ausmacht. Am 2. März ward dieser Versuch mit demselben Manne wiederholt. Der Versuch dauerte 19 Minuten, die entwickelte Kohlensäure wog 46,69 Gr. worin 12,73 Gr. Kohlenstoff. Das würde für 60 Minuten 40,2 Gr. Kohlenstoff ausmachen.

Die Uebereinstimmung bei diesen Versuchen ist hinreichend, ja grösser, als man erwarten konnte, da man kein sicheres Mittet hat, die Grösse der angewandten Kraft zubestimmen. Aus diesen beiden Versuchen erkennt man deutlich, dass eine weit grössere Menge Kohlensäure während der Arbeit entwickelt wird, als während der Zeit, dass der Mann sich ruhig verhielt, und zwar ungefähr dreimal so viel.

Um den Einfluss betäubender Getränke zu bestimmen, zumal wenn diese lange Zeit hindurch genossen werden, ward am 26. März ein Säufer, dessen ganzes Aeussere die bekannten Wirkungen eines anhaltenden Branntweintrinkens zeigte, in den Respirationsbehälter eingeschlossen. Kurz vor dem Anfang des Versuchs hatte er Branntwein getrunken, dessen Wirkung auf ihn offenbar erschlaffend war. Der Versuch dauerte 20 Minuten. Die entwickelte Menge Kohlensäure während dieser Zeit war 8,944 Gr., welches in 60 Minuten 23,832 Gr. Kohlensäure geben würde, worin 7,045 Gr. Kohlenstoff.

Der nächse Versuch ward mit einem andern Individuum, gleichfalls einem Säufer, unternommen; indess der kurz vor dem Versuche genossene Branntwein hatte ihn munter und gesprächig gemacht. Trotz aller Erinnerungen und Befehle war es nicht möglich ihn dahin zubringen, während des Versuches ruhig zu sitzen.

Er schwang mit allen Kräften den Federflügel, der zur Vermischung der Luft im Behälter gebraucht wird, und war während des Versuches fast ununterbrochen in Bewegung. Nach 20 Minuten ward der Versuch beendigt, und die entwickelte Kohlensäure machte 13,263 Gr. aus, welches in 60 Minuten 39,786 Gr. wird, worin 10,83 Gr. Kohlenstoff.

Diese Quantität Kohlenstoff ist zwar grösser als die, welche sich aus dem vorhergehenden Versuche ergab, aber doch kleiner als die, welche bei dem gesunden Manne, der während des Versuches ruhig da sass, gefunden wurde. Ich nehme es als abgemacht an, dass Genuss des Branntweins die Respiration dergestalt schwächt, dass die Individuen, welche anhaltend grosse Quantitäten Branntwein vertilgen, verhältnissmässig weniger Kohlensäure entwickeln, als andere Menschen von demselben Alter und Geschlecht*). Gleichfalls glaube ich annehmen zu können, dass unter Berauschten derjenige, der sich am stärksten bewegt, wenigstens zu einem gewissen Grade bei übrigens gleichen Verhältnissen am meisten Kohlensäure entwickeln wird.

Alle in dieser Abhandlung erwähnten Respirations-Versuche sind Mittags zwischen 12 und 2 Uhr unternommen worden.

Darauf hatte ich gewünscht, Versuche mit Leuten anzustellen, die Aether oder Chloroform eingeathmet hatten, aber da die Wirkung dieser Mittel einmal nur wenige Minuten dauert, und also bei jedem Versuche wiederholte Male erneuert werden müssten, und es andererseits so gut wie unmöglich sein würde, in weniger als einigen Minuten den Respirationsbehälter zu öffnen, so fürchtete ich mich davor, jemanden möglichenfalls übertriebenen Wirkungen auszusetzen, die ein längerer Aufenthalt in einem mit solchen Dünsten gefüllten Behälter haben könnte. Ich muss es daher andern überlassen zu bestimmen, ob wirklich ein Unterschied Statt finden sollte zwischen der Wirkung des Brantweinstrinkens und der des Einathmens von Aether oder Chloroform, mit Rücksicht auf die Entwickelung der Kohlensäure aus dem menschlichen Körper, was ich meinestheils stark bezweifle, um so mehr, da Dumesnil und Demarques gezeigt haben, dass die thierische Wärme in erkenn-

*) Dass andere Untersucher, namentlich Prout und Vierordt, früher zu einem ähnlichen Resultate gekommen waren, ist bekannt.

barem Grade vermindert wird, so lange die Wirkung des eingeathmeten Aethers oder des Chloroforms dauert*).

Meine Hoffnung durch die obenerwähnten Versuche auch bestimmen zu können, wie viel Wasser der menschliche Körper in einer bestimmten Zeit aushaucht, musste ich wegen der ungleichen Feuchtigkeit, die sich an die Wände des Behälters setzt, aufgeben. Dies zeigte sich am deutlichsten bei dem Versuche mit der Person, welche arbeitete, denn, wie bei den dahin gehörenden Versuchen erwähnt, musste man sogar die Scheiben des Respirationsbehälters abtrocknen, um die Thermometer lesen zu können, was früher niemals nöthig gewesen war.

Unter den verschiedenen Versuchen, die angestellt worden sind, um das Verhältniss zwischen der Menge Wärme, welche der thierische Körper an seine Umgebungen abgiebt, und der Wärmemenge, die durchs Athmen entsteht oder die durch den Verbrauch des Körpers an Sauerstoff hervorgebracht wird, mag nun die Bildung der Kohlensäure in den Lungen oder in den Blutgefässen im ganzen Körper vor sich gehen, zu bestimmen, haben besonders die von Dulong und Despretz die Aufmerksamkeit und das Zutrauen der Physiologen gewonnen. Liebig hat inzwischen unter anderen eingewendet, dass bei diesen und ähnlichen Versuchen gewöhnlich nicht die gehörige Rücksicht auf die Abkühlung genommen sei, die der thierische Körper selbst erleidet, und nimmt es als ausgemacht an, dass die thierische Wärme eine direkte Folge der im Körper vorgehenden Verbrennungen ist.

Bei meinen Versuchen die Menge der Kohlensäure, die der menschliche Körper in einer gegebenen Zeit abgiebt, zu bestimmen, ward ich auch veranlasst zu untersuchen, wenn auch nur annähernd, wie viel Wärme nöthig sei, um die Wärme des thierischen Körpers in einer gegebenen Zeit zu unterhalten.

Die Art und Weise, wie ich versucht habe dieses Problem zu lösen, ist etwas weitläufig, und darf keine Ansprüche machen irgend eine bestimmte mathematische Grundlage für vollkommen

*) *Comptes rendus*. No. 6. 1848. S. 171.

sichere und bestimmte Berechnungen zu geben, was sich durchaus nicht erreichen lässt, da es offenbar ist, dass dieselben Menschen oder Thiere unter verschiedenen Umständen eine verschiedene Menge Wärme entwickeln; aber so wie es von Interesse gewesen ist zu erfahren, wie viel Kohlensäure sich von einem Menschen, in einer bestimmten Zeit und unter bestimmten Verhältnissen entwickelt, oder wie viel Wasser im Durchschnitte verdampft, so ist es gewiss nicht ohne Interesse und Nutzen, wenn auch nur annähernd zu bestimmen, wie viel Wärme ein Mensch unter einzelnen näher bestimmten Umständen entwickelt.

Die erste Schwierigkeit, die uns entgegentritt, ist natürlich die Frage, wie sollen wir einen passenden Massstab für die in einer gegebenen Zeit entwickelte Wärme finden, ohne den Körper in einen unnatürlichen Zustand zu setzen. Jeder Versuch die entwickelte Menge Wärme dadurch zu bestimmen, dass man den Körper in Wasser senkte, muss meiner Meinung nach verworfen werden. Dagegen glaubte ich, dass man ein brauchbares Resultat erreichen könnte, wenn man beobachtete, wie viel mehrere, in meinem Respirations-Apparat angebrachte Thermometer stiegen, wenn ein Mensch in einer bestimmten Zeit eingeschlossen wurde.

Das Steigen des Thermometer wird theils durch Ausdünstung des Körpers, theils durch die Wasserdämpfe und Kohlensäure, die perspirirt werden, bewirkt werden.

Kann man in gleicher Zeit dieselbe Wärme im Respirationsbehälter durch diesen oder jenen erwärmten Körper hervorbringen, dessen Wasserverlust man bestimmen kann, so scheint hiermit ein Mittel gegeben zu sein, ausfindig machen zu können, wie gross die absolute Menge Wärme ist, die ein Mensch entwickelt. Mein erster Gedanke war, angezündete Stearinlichter dazu zu gebrauchen, indem ich davon ausging, dass, wenn man mit Genauigkeit bestimmen könnte, wie viele Stearinlichter nöthig wären, um den Respirationsbehälter eben so sehr zu erwärmen, als wenn ein Mensch darin wäre eingeschlossen gewesen, es dann möglich sein würde, nachdem man die elementare Zusammensetzung des Stearinlichtes bestimmt hätte, zu berechnen, wie viel Sauerstoff zu dessen Verbrennung consumirt worden wäre. Aber hier trat die Schwierigkeit entgegen, Lichter zu

treffen, die gerade die Grösse hatten, dass sie in einer bestimmten Zeit die nöthige Wärme bewirkten, wie es dann auch nicht leicht möglich war, die Wärme der Luft im Behälter gehörig gleich zu erhalten, denn wenn die Luft im Behälter von aussen durch einen dazu angebrachten Apparat in Bewegung gesetzt oder gemischt wurde, dann würden die Lichter leicht dampfen, und also ungenaue Resultate veranlassen. Wenn man nur ein Licht anzündete, entstand zu wenig, wenn zwei, zu viel Wärme. Durch Berechnung die bei den Versuchen gefundenen Grössen zu reduciren zeigte sich als nicht rathsam, da der Wärmeverlust des Behälters sich je nach den höheren und niedrigeren Wärmegraden der im Behälter befindlichen Luft veränderte.

Ein günstigeres Resultat ward durch Benutzung eines viereckigen Kupferbehälters gewonnen, der mit Wasser von 37° C. gefüllt wurde und ungefähr in gleicher Zeit dieselbe Wärme, wie eine erwachsene Mannsperson hervorbrachte. Der Kupferbehälter mit Deckel wog 30 Pfund und hatte eine Oberfläche von 1792 □Zoll. Das Gewicht des Wassers in demselben betrug 139 Pfund, welches mit dem Kupfer zusammen, dessen Wärmegehalt ungefähr 30mal geringer ist als der des Wassers, für 140 Pfd. gerechnet werden kann. Mit Hülfe eines dazu eingerichteten Thermometers war es möglich, mit Leichtigkeit die Wärme des Wassers auf den 10ten Theil eines Grades zu bestimmen; durch ein passendes Umrühren wurde die Wärme des Wassers in fast vollständige Gleichheit gebracht. Schwieriger war es dagegen auch hier eine gleiche Wärme im ganzen Respirationsbehälter hervorzubringen. Denn trotz dem, dass man vermittelst eines Bogens Pappe, an einem Stocke befestigt, die Luft in Bewegung hielt, konnte es doch nicht dahin gebracht werden, dass die Thermometer am Boden des Behälters mit dem in der Mitte und dem oben befindlichen übereinstimmten.

Es könnten demnach ohne Zweifel Einwendungen gegen die Genauigkeit dieser Versuche gemacht werden; indessen bringen sie doch immer die Sache etwas weiter.

Beim ersten Versuch stieg die Wärme im Respirationsbehälter 3,0° C., nämlich von 12,42 bis 15,42° C.; während dieser Zeit sank die Wärme des Wassers von 38,75° C. bis 37,30° C. oder um 1,45 C°.

Beim zweiten Versuch stieg die Wärme im Respirationsbehälter 3° C. nämlich von 13° bis 16°, und während dieser Zeit verlor das Wasser im Behälter 1,27° oder das Thermometer sank von 35,2° C. zu 33,93° C.

Als Mittelzahl vieler Versuche steigt die Wärme im Respirationsbehälter 2,25° C., wenn eine erwachsene Mannsperson sich ruhig verhaltend 30 Minuten eingeschlossen wird. Die oben erwähnten Versuche dauerten eben so lange.

Nach dem ersten Versuche würden dann 140 Pfund Wasser 0,95° C. verloren haben, um die Temperatur im Respirationsbehälter zum Steigen von 2,25° C. zu bringen.

Es ist aber $140 \times 0,95 = 133$
und $140 \times 0,93 = 130$
davon wird die Mittelzahl 131,5.

Gesetzt nun, dass 2950 Pfund Wasser 1° C. bei einer Verbrennung erwärmt werden, wozu 500 Gr. Sauerstoff gebraucht werden, so würden die 131,5 Pfund Wasser ungefähr 22,3 Gr. Sauerstoff verlangen.

Wird nun dieses Gewicht Sauerstoff mit der Quantität verglichen, die man in den 22 Gr. Kohlensäure findet, die eine erwachsene Mannsperson um Mittagszeit in 30 Minuten entwickelte, so ergiebt sich ein Unterschied von 6 Gr., welches über den vierten Theil der ganzen hier berechneten Menge Sauerstoff ausmacht. Dulong und Despretz fanden, dass bei fleischfressenden Thieren ungefähr ein dritter Theil Sauerstoff mehr gebraucht wurde, als der, welcher als Kohlensäure perspirirt wurde. Im neuesten Versuch von Regnault und Reiset mit Hunden ist dies wieder bestätigt worden. Wenn es erlaubt ist, von diesen Versuchen mit Thieren darauf zu schliessen, was bei der Respiration der Menschen vor sich geht, so scheint es ausgemacht zu sein, dass man keine hinreichende Veranlassung hat, andere und unbekannte Quellen für die thierische Wärme zu suchen, als gerade den beim Athmen vor sich gehenden chemischen Process. Will man dagegen mehr Valentins direkten Versuch über das Verhältniss zwischen der Menge Sauerstoff, die eingeathmet wird, und der, die sich in der ausgeathmeten Kohlensäure befindet, trauen, so muss bemerkt werden, dass, da Valentin das Gewicht seines Körpers auf 54 Kilogrm. oder 108 Pfund angiebt, wohl Grund da sein dürfte, anzu-

nehmen, dass grössere und schwerere Personen mehr Sauerstoff verbrauchen als 33,7 Gr. in der Stunde, wie es Valentin bei Versuchen mit sich selbst fand; denn er fand auch das entwickelte Gewicht Kohlensäure nicht grösser als 39,146 Gr. und demgemäss 10,665 Gr. Kohlenstoff für eine Respiration, wobei 44 Gr. Kohlensäure entwickelt würden, und demnach würden 12 Gr. Kohlenstoff, nach oben erwähnten Verhältnisse 38,3 Gr. Sauerstoff gebraucht sein, welches gleichfalls der oben angeführten Zahl nahe kommt, zumal wenn man sich erinnert, dass eigentlich eine kleine Berichtigung in der Rechnung über die Menge Sauerstoff, deren es bedarf, um die Wärme zu ersetzen, welche das Wasser bei meinen oben erwähnten Versuchen verlor, gemacht werden muss; es vergingen nämlich 1½ bis 2 Minuten zwischen dem Ablesen der Thermometer im Respirationsbehälter, welches geschieht, während der Behälter geschlossen ist, und dem Ablesen des Thermometers im Wasserbehälter, welches erst geschehen konnte, nachdem der Respirationsbehälter geöffnet war. Wird nun diese Zwischenzeit auf 2 Minuten angeschlagen, so hat man folgende Berichtigung: in 32 verlor der Wasserbehälter eine Wärmemenge, die durch 22,3 Grn. Sauerstoff ersetzt werden kann; dies wird für 30 Minuten 20,22 Grn. oder für eine Stunde 40,44 Grn. ausmachen.

Endlich war es für mich interessant zu wissen, ein wie grosser Theil der Wärme, die ein Mensch hervorbringt, von der durch Mund und Nase ausgeathmeten Kohlensäure und Wasserdampf herrührt, und ein wie grosser Theil der Ausdünstung des Körpers zuzuschreiben ist. Um dies ausfindig zu machen, ward ein Mann eingeschlossen, mit einer passenden Maske versehen, worin er frei in der Atmosphäre athmen konnte, während sein ganzer Körper im Respirationsbehälter war. Dabei stieg die Wärme im Behälter während des ersten Versuches, der 30 Minuten dauerte, 1,80° C. und während des zweiten Versuches, der gleichfalls 30 Minuten dauerte, 1,70° C.

Darauf ward der Versuch umgekehrt gemacht; der Mann athmete nur durch die Maske in den Respirationsbehälter hinein. Beim ersten Versuch, der 30 Minuten dauerte, stiegen die Thermometer 0,3° C. und beim zweiten, der mit einer andern Person unternommen wurde, 0,43° C. Beim letzten ›suche war die Respiration etwas forcirt, und dem muss es

wohl zugeschrieben werden, dass die Wärme hier höher stieg als beim ersten Versuche. Aus diesen Versuchen ersieht man also, dass die durch Mund und Nase ausgeathmete Kohlensäure mit dem darin befindlichen Wasserdampf nur $\frac{1}{5}$ der gesammten Wärmemenge, die der ganze menschliche Körper hervorbringt, entwickelte.

XLVIII.

Bericht über Versuche, betreffend die Erschöpfung des Bodens, welche das Königlich Preussische Landes-Oekonomie-Kollegium veranlasst hat.

Von

Prof. *G. Magnus.*

(A. d. Annalen d. Landwirthschaft XIV, 2.)

Das Landes-Oekonomie-Kollegium, durchdrungen von dem Wunsche, auch in theoretischer Beziehung für die Förderung der Landwirthschaft nach Kräften beizutragen, und solche Fragen, welche hierfür von besonderer Wichtigkeit sind, der Beantwortung so weit näher zu führen, als es der dermalige Zustand der Wissenschaft irgend zulässt, hielt es für zweckmässig, zunächst eine Untersuchung darüber zu veranlassen: In welchem Masse gewisse unorganische Bestandtheile im Boden vorhanden sein müssen, damit bestimmte Pflanzen auf demselben gedeihen.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass diejenigen Substanzen, welche sich in den Pflanzen vorfinden, denselben auch zugeführt werden müssen, denn eine Entstehung von Stoffen durch die Vegetation, an die man wohl im Anfange dieses Jahrhunderts hier und da glaubte, kann man nach dem heutigen Zustande der Wissenschaft nicht annehmen, auch zeigen direkte Versuche, wie namentlich die, welche Wiegmann und Polstorff*) und in neuester Zeit der Fürst zu Salm-Horstmar**)

---

*) Preisschrift über die unorganischen Bestandtheile der Pflanzen.
**) Dies Journ. XLVI, 193.

angestellt haben, dass die Entwickelung einer Pflanze jedesmal aufhört, wenn die zu ihrem Bestehen nothwendigen Substanzen ihr mangeln. Ihre Nahrung empfängt aber die Pflanze aus dem Boden oder aus der Atmosphäre. Diese letztere, welche ausser Sauerstoff und Stickstoff, den Hauptbestandtheilen der Luft, noch Wasserdampf und Kohlensäure, also Wasserstoff und Kohlenstoff enthält, liefert die sogenannten organischen Bestandtheile der Pflanze, nämlich: Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff, während die anorganischen ihr nur aus dem Boden zugeführt werden können. Soll daher der Boden fruchttragend sein, so muss er diese Stoffe auch enthalten, sei es in Folge seiner natürlichen Beschaffenheit oder indem sie ihm durch Düngungen zugeführt werden.

Wenn durch chemische Analysen ermittelt wäre, wieviel jede Pflanze von den einzelnen unorganischen Stoffen für ihre Entwickelung bedarf, so würde man dadurch leicht berechnen können, wieviel von diesen Stoffen der Boden hergeben muss für eine volle Ernte von einer bestimmten Pflanze; allein es ist offenbar, dass diese Quantitäten für die Vegetation nicht genügen, und dass der Boden die Stoffe in grösserer Menge besitzen muss, als sie von der Pflanze aufgenommen werden. Dies wird erforderlich sein, selbst wenn sie sich in solchen Verbindungen im Boden befinden, in denen sie von der Pflanze leicht aufgesogen werden können, noch mehr aber wenn die Verbindungen, in denen sie vorkommen, erst durch atmosphärische Einflüsse zersetzt und verändert werden müssen, um aufnehmbar zu werden, oder wenn ein Theil derselben sich in solchen Verbindungen befindet, dass er gar nicht zur Ernährung der Pflanze dienen kann. Es bleibt daher, selbst wenn man genau weiss, wie viel von jedem unorganischen Stoffe eine Pflanze enthält, für den Landwirth die Frage noch immer unbeantwortet, in welchen Verhältnissen diese Stoffe im Boden vorhanden sein müssen, und es erscheint die Beantwortung derselben um so wichtiger, als man in neuerer Zeit so weit gegangen ist die gedeihliche Entwickelung der Pflanzen, abgesehen von den klimatischen Verhältnissen, als *allein* abhängig von dem Vorhandensein einer genügenden Menge jener Bestandtheile zu erklären, und die ganze Wirksamkeit des Düngers als aus-

REGISTER

ÜBER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1849.

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.

BAND XLVI—XLVIII.



A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I. (J).

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Z.

Druckfehler.

Bd. 48, S. 24, Z. 15 lies $C_6H_4N_2O_6$ statt $C_6H_2N_4O_6$.
Bd. 48, S. 24, Z. 24 lies $C_8H_4N_8O_8$ statt $C_8H_8N_4O_8$.
Bd. 48, S. 255, Z. 11 v u. lies Komonen.
Bd. 48, S. 259 in Text u. Note lies Mayow statt Mayoso.
Bd. 48, S. 340 letzte Zeile lies Virchow statt Kirchow
Bd. 48. S. 342, Z. 15 lies die gallenhaltige Flüssigkeit auf Salpetersäure statt Salpetersäure in die gallenhaltige Flüssigkeit.
Bd. 48, S. 343, Z. 20 lies 1,603 statt 1,003.
Bd. 48, S. 347, Z. 28 lies des statt den.
Bd. 48, S. 350, Z. 16 lies namentlich des Eiweisses statt namentlich.
Bd. 48, S. 351, Z. 25 lies wasserhelle statt wasserhaltige.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.



